

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

en association avec

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

TRAITEMENT DES EAUX DE PROCÉDÉS PAR DES TECHNIQUES DE
SÉPARATION PHYSICO-CHIMIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

ERIC LORANGER

SEPTEMBRE 2009

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

AVANT-PROPOS

Depuis ma tendre enfance, j'ai toujours été fasciné par les objets qui m'entourent, leurs fabrications, leurs utilités. Cette fascination s'est ultimement matérialisée dans mes études universitaires de premier cycle en ingénierie, plus particulièrement en génie chimique ou son nom équivalent, le génie de procédé! Ayant hérité d'un intérêt certain pour les pâtes et papiers de mon grand-père, employé pendant de nombreuses années dans une usine de la région, j'ai entrepris des études de deuxième cycle en science des pâtes et papiers à Trois-Rivières. Comme dans bien des domaines manufacturiers, les années et les changements de mentalité en tant que société ont fait en sorte que l'environnement est devenu une préoccupation primordiale, et dans certains cas, prioritaire. Le doctorat en sciences de l'environnement s'imposait donc de lui-même. Un sujet de recherche nécessitant des connaissances d'ingénieries, des pâtes et papiers avec une optique environnementale ne pouvaient que me séduire. J'ai donc combiné tous les aspects de mon cursus universitaire afin de répondre à un besoin que j'avais, d'apprendre, d'appliquer et d'innover un domaine que j'aime.

On ne peut pas être impliqué dans un projet de doctorat sans l'appui et la contribution de personnes ressources. Tout d'abord, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur, le Docteur Claude Daneault pour sa confiance exprimée envers moi ainsi que pour son support dans mon cheminement doctoral. Ensuite, je veux aussi manifester ma gratitude à mon codirecteur, le Docteur Bruno Chabot pour sa grande disponibilité, son soutien moral, ses preuves de confiance ainsi que sa patience à mon égard. Depuis le début de mes études universitaires de deuxième cycle, il a toujours su être présent pour moi, et je l'en remercie. Je tiens

aussi à remercier mes différents collègues du Centre Intégré en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour toute l'aide apportée, le soutien et l'amitié qu'ils m'ont témoignée. Je voudrais remercier en particulier Michel Paquin, Raphaëlle Vallerand, Isabelle Boulan, Josée Doucet et Martin Dubé. J'aimerais aussi souligner l'appui financier reçu par le CRSNG ainsi que par la chaire de recherche du Canada en fabrication de papiers à valeur ajoutée.

Finalement, je ne peux pas omettre de témoigner l'appui de ma famille tout au long de ma scolarité universitaire ainsi que leur aide associée à cette situation. Mon père, ma mère et mes deux frères ont contribué, parfois sans même le savoir, au succès de mes études universitaires. Merci à ma conjointe, Véronique Boutet, et à ma fille, Abygaëlle, née à ma deuxième année de doctorat, de m'avoir supporté dans cette démarche par de nombreux sacrifices.

SEPTEMBRE 2009

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	ii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xvi
LISTE DES ÉQUATIONS	xviii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xix
RÉSUMÉ	xxii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
LA POLLUTION D'ORIGINE PAPETIÈRE	6
1.1 Étapes du procédé et sources de polluants	7
1.1.1 Préparation du bois	7
1.1.2 La mise en pâte	8
1.1.3 Le lavage de la pâte	12
1.1.4 Le blanchiment	13
1.1.5 Fabrication du papier	15
1.1.6 Comparaison de la pollution générée par les principales étapes de fabrication du papier	17
1.2 Caractéristiques d'un effluent type	20
1.3 Impacts environnementaux des rejets papetiers	22
CHAPITRE II	
TECHNOLOGIES ET TECHNIQUES DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS	25
2.1 Les procédés physicochimiques	26

2.1.1	Sédimentation	26
2.1.2	Flottation.....	28
2.1.2.1	Flottation à air dissous	28
2.1.2.2	Flottation sur colonne.....	31
2.1.3	Adsorption	32
2.1.4	Oxydation chimique.....	34
2.1.5	Procédé membranaire	35
2.2	Traitements biologiques.....	38
2.2.1	Aérobique	38
2.2.1.1	Lagon.....	39
2.2.1.2	Boue activée	40
2.2.2	Anaérobique.....	41
2.2.3	Enzymatique	42
2.3	Discussion des procédés de traitement	42

CHAPITRE III

OBJECTIFS ET REVUE DE LITTÉRATURE	45
3.1 Objectifs.....	45
3.2 Support adsorbant	46
3.3 Réacteur à lit fluidisé	48

CHAPITRE IV

MODIFICATION DE SURFACE DE BILLE DE VERRE.....	56
4.1 Modification de bille de verre avec du polyadmac	58
4.1.1 Description expérimentale	60
4.1.2 Résultats.....	61
4.2 Modification de silice avec un tensioactif cationique.....	62
4.2.1 Cinétique d'adsorption du HDTMA sur des silices.....	64
4.2.1.1 Description expérimentale	64
4.2.1.2 Résultats	65

4.2.2	Isothermes d'adsorption du HDTMA sur des silices.....	66
4.2.2.1	Description expérimentale	66
4.2.2.2	Résultats	68
4.2.3	Enlèvement de l'acide polygalacturonique par des silices modifiées au HDTMA	71
4.2.3.1	Description expérimentale	72
4.2.3.2	Résultats	73
4.3	Modification de bille de verre avec un tensioactif cationique	74
4.3.1	Activation de la surface des billes de verre	74
4.3.1.1	Description expérimentale	75
4.3.1.2	Résultats par angle de contact	78
4.3.2	Microscopie électronique des billes activées.....	80
4.3.2.1	Description expérimentale	81
4.3.2.2	Résultats	82
4.3.3	Adsorption de HDTMA en surface des billes activées.....	96
4.3.3.1	Description expérimentale	96
4.3.3.2	Résultats	96
4.3.4	Désorption du HDTMA de la surface des billes activées.....	99
4.3.4.1	Description expérimentale	100
4.3.4.2	Résultats	100
4.3.5	Enlèvement d'acide polygalacturonique sur des billes de verre modifiées au HDTMA	103
4.3.5.1	Description expérimentale	103
4.3.5.2	Résultats	104
4.4	Modification de bille de verre par un organosilane	105
4.4.1	Greffage de APTS sur des billes de verre.....	107
4.4.1.1	Description expérimentale	107
4.4.1.2	Résultats	108
4.4.2	Enlèvement d'acide stéarique sur des billes de verre modifiées au APTS	109

4.4.2.1	Description expérimentale	111
4.4.2.2	Résultats	111
4.5	Augmentation de la surface spécifique de bille de verre par une méthode de Stöber modifiée	113
4.5.1	Modification de silice avec du tétraéthylorthosilicate (TEOS).....	114
4.5.1.1	Description expérimentale	115
4.5.1.2	Résultats	115
4.5.2	Modification de billes de verre avec du tétraéthylorthosilicate (TEOS) et des silices.....	117
4.5.2.1	Description expérimentale	117
4.5.2.2	Dosages potentiométriques de silices modifiées au TEOS	119
4.5.2.3	Dosages potentiométriques de billes de verre modifiées au TEOS et par la silice.....	120
4.5.2.4	Microscopie électronique de billes de verre modifiées au TEOS et par la silice.....	125
4.5.2.5	Surface spécifique BET de billes de verre modifiées au TEOS et par la silice.....	126
CHAPITRE V		
ARTICLE SCIENTIFIQUE I.....		129
5.1	Avant-propos	129
5.2	Résumé.....	130
5.3	Abstract.....	131
5.4	Introduction.....	132
5.5	Fluidization theory	133
5.6	Experimental	134
5.6.1	Materials	134
5.6.2	Methodology	135
5.6.2.1	Pulps preparations	135
5.6.2.2	Expansion curves	136

5.6.2.3	Terminal velocity	136
5.7	Results and discussion	137
5.7.1	Expansion curves	137
5.7.1.1	Height vs. consistency	137
5.7.1.2	Height vs. fibre type, constant temperature	138
5.7.1.3	Height vs. fibres type, temperature effect	140
5.7.2	Curve fittings	141
5.7.2.1	Expansion coefficient and terminal velocity	141
5.7.2.2	Terminal velocity	143
5.7.3	Model validation	144
5.8	Conclusions	146
5.9	Acknowledgements	147
5.10	Nomenclature	147
5.11	References	148

CHAPITRE VI

ARTICLE SCIENTIFIQUE II.....		149
6.1	Avant-propos	149
6.2	Résumé.....	150
6.3	Abstract.....	151
6.4	Introduction.....	152
6.5	Experimental	155
6.5.1	Materials	155
6.5.2	Methodology	156
6.6	Results and discussion	156
6.6.1	Fluidization with water	156
6.6.2	Fluidization with pulp suspensions.....	158
6.6.3	Fluidization with newsprint paper machine whitewater	164
6.7	Conclusions.....	166
6.8	Acknowledgements.....	167

6.9	Nomenclature.....	167
6.10	Literature cited.....	168

CHAPITRE VII

ARTICLE SCIENTIFIQUE III	170
--------------------------------	-----

7.1	Avant-propos	170
7.2	Résumé.....	172
7.3	Abstract.....	172
7.4	Introduction.....	173
7.5	Materials and methods.....	177
7.5.1	Materials	177
7.5.1.1	Pulp and beads.....	177
7.5.1.2	Experimental apparatus.....	178
7.5.2	Methods	181
7.5.2.1	Pulp suspensions	181
7.5.2.2	Factorial design	181
7.5.2.3	Terminal velocity	182
7.5.2.4	Expansion curves	182
7.6	Results and discussion	183
7.6.1	Bed expansion curves	183
7.6.1.1	Determination of the standard deviation	183
7.6.1.2	Fluidization with pulp suspensions.....	183
7.6.2	Terminal velocity in pulp suspensions.....	186
7.6.2.1	Measurements	186
7.6.2.2	Terminal velocity modelling	189
7.6.3	Expansion coefficient in pulp suspensions.....	191
7.6.3.1	Measurements	191
7.6.3.2	Expansion coefficient modelling.....	194
7.7	Conclusions.....	195
7.8	Acknowledgements.....	196

7.9	References.....	197
7.10	Nomenclature.....	199
7.11	Analyses complémentaires.....	200
SYNTHÈSE ET CONCLUSION.....		206
BIBLIOGRAPHIE		213
APPENDICE A.....		225
APPENDICE B		229

LISTE DES FIGURES

	PAGE
Figure 1.1 Schéma de mise en pâte mécanique : a) meule abrasive [16], b) raffineur à disques [17].....	8
Figure 1.2 Schéma général d'un procédé de mise en pâte thermomécanique (PTM) [16].	9
Figure 1.3 Schéma général d'un procédé de mise en pâte Kraft [16].	11
Figure 1.4 Tour de blanchiment typique [16].	14
Figure 1.5 Représentation d'une machine à papier de type Fourdrinier [16].	16
Figure 2.1 Clarificateur simple à alimentation centrale [54].	27
Figure 2.2 Cellules de flottation : a) Hydrostatique, b) Conventiennelle [16]. ...	29
Figure 2.3 Colonne de flottation [45].	32
Figure 2.4 Acide humique selon le modèle de Stevenson [53].....	34
Figure 2.5 Phénomène d'osmose inverse [54].	36
Figure 2.6 Application générale des procédés membranaires [54].	37
Figure 2.7 Schéma opérationnel d'un traitement par boues activées [16].	40
Figure 3.1 État de transition entre un lit garni et fluidisé en fonction de la vitesse du fluide [86].	49
Figure 3.2 Schématisation du phénomène de fluidisation.	50
Figure 3.3 Réacteur fluidisé à lit circulant [94].	52
Figure 4.1 Type de silanols en surface du verre et de la silice : a) isolés, b) vicinaux et c) géminaux [101].	57
Figure 4.2 Courbe typique d'une charge de surface en fonction du pH.....	59
Figure 4.3 Structure chimique d'un polydadmac [102].	60
Figure 4.4 Bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA).	63
Figure 4.5 Schématisation de l'adsorption du HDTMA sur de la silice [106]. ...	64
Figure 4.6 Cinétique d'adsorption du HDTMA sur silice par potentiel zêta.....	66

Figure 4.7	Isotherme d'adsorption du HDTMA sur de la silice en fonction du pH pour une force ionique de 10^{-2} M.	69
Figure 4.8	Isotherme d'adsorption du HDTMA sur de la silice en fonction de la force ionique ajoutée pour un pH de 4,5.	70
Figure 4.9	Structure chimique de l'acide polygalacturonique.	72
Figure 4.10	Schématisation de l'angle de contact [112].	77
Figure 4.11	Angle de contact des billes activées selon les différentes méthodes étudiées (tableau 4.5).	78
Figure 4.12	Évolution temporelle de l'angle de contact de billes activées par la méthode 5.	79
Figure 4.13	Schéma d'un microscope électronique à balayage (MEB) [114].	81
Figure 4.14	Éjections possibles des électrons de surface lors de la MEB [114]. ...	82
Figure 4.15	MEB des billes traitées avec la méthode 1 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.	83
Figure 4.16	MEB des billes traitées avec la méthode 2 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.	84
Figure 4.17	MEB des billes traitées avec la méthode 3 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.	86
Figure 4.18	MEB des billes traitées avec la méthode 4 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.	87
Figure 4.19	MEB des billes traitées avec la méthode 5 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.	88
Figure 4.20	MEB des billes traitées avec la méthode 6 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.	90
Figure 4.21	MEB des billes traitées avec la méthode 7 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.	91
Figure 4.22	MEB des billes traitées avec la méthode 8 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.	92
Figure 4.23	MEB des billes traitées avec la méthode 9 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.	94
Figure 4.24	MEB des billes traitées avec la méthode 10 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.	95
Figure 4.25	Adsorption de HDMTA sur des billes de verre activées selon les différentes méthodes (tableau 4.5) pour un pH de 4.	97

Figure 4.26	Adsorption de HDMTA sur des billes de verre activées selon les différentes méthodes (tableau 4.5) pour un pH de 6,2.....	97
Figure 4.27	Adsorption de HDMTA sur des billes de verre activées selon les différentes méthodes (tableau 4.5) pour un pH de 8,9.....	98
Figure 4.28	Désorption du HDTMA de la surface des billes de verres pour différentes répétitions d'une condition expérimentale.	101
Figure 4.29	Dépendance du temps d'adsorption sur les liaisons et la désorption de HDTMA sur des silices [106].....	103
Figure 4.30	Structure chimique du 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTS).....	106
Figure 4.31	Schématisation du greffage de APTS sur du verre [125].	107
Figure 4.32	Angle de contact de billes de verre activées selon la méthode 6 et modifiées au APTS.....	109
Figure 4.33	Structure chimique de l'acide stéarique.....	110
Figure 4.34	Mécanisme de fixation d'acides humiques par le APTS [83].	110
Figure 4.35	Structure chimique du tétraéthylorthosilicate (TEOS).	113
Figure 4.36	Hydrolyse du TEOS.....	113
Figure 4.37	Condensation de molécules de TEOS hydrolysés.	114
Figure 4.38	Dosage potentiométrique de la silice non modifiée (native) et de la silice modifiée au TEOS (4.5.1.1).	120
Figure 4.39	Dosage potentiométrique de l'essai blanc, des silices et des billes de verre originales.	121
Figure 4.40	Dosage potentiométrique des essais avec les billes de verre pour un de pH 5.	122
Figure 4.41	Dosage potentiométrique des essais avec les billes de verre pour différents ajouts de TEOS, différentes températures et un pH de fabrication de 6,5.	123
Figure 4.42	Dosage potentiométrique des essais avec les billes de verre pour différent pH de fabrication et 2,5 g de TEOS ajouté.	124
Figure 4.43	Taux d'hydrolyse du TEOS en fonction du pH [134].	125
Figure 4.44	Microscopie de la surface d'une bille provenant de l'essai 10 (en bas) et 13 (en haut) à 3000X.	127
Figure 5.1	Schematic of the experimental fluidized bed reactor.	135
Figure 5.2	3 mm glass beads bed height vs TMP pulp consistency at 25°C.	137

Figure 5.3	Bed height (3 mm beads) for various Kraft-TMP blends at 0.3% consistency and 25°C.....	139
Figure 5.4	3 mm glass beads bed height vs fibre types at 0.35% consistency and 25°C.....	139
Figure 5.5	3 mm glass beads bed height vs temperature and fibre types at 0.3% consistency.....	141
Figure 5.6	Expansion coefficient vs consistency for TMP/Kraft and SGW pulps at 25°C.....	142
Figure 5.7	Terminal velocity vs consistency for TMP/Kraft and SGW pulps at 25°C.....	142
Figure 5.8	Terminal velocity vs consistency for a TMP pulp at 25°C.....	144
Figure 5.9	Experimental and simulated 3 mm glass beads bed height vs Flow rate for TMP pulp at 25°C.....	145
Figure 6.1	Schematic diagram of the experimental fluidized bed reactor.	157
Figure 6.2	Bed expansions with water for acrylic, glass and stainless steel beads at 25°C.....	158
Figure 6.3	Bed expansions with Kraft pulp slurries for 3 mm soda-lime glass beads at 25°C.....	159
Figure 6.4	Bed expansions with SGW pulp slurries for 3 mm soda-lime glass beads at 25°C.....	161
Figure 6.5	Bed expansions with Kraft pulp slurries for 3 mm stainless steel beads at 25°C.....	162
Figure 6.6	Bed expansions with SGW pulp slurries for 3 mm stainless steel beads at 25°C.....	164
Figure 6.7	Bed expansions with various pulp slurries at 0.2% consistency for 3 mm soda-lime glass beads at 25°C.....	165
Figure 6.8	Bed expansions for tap water and newsprint industrial whitewater at 25°C.....	166
Figure 7.1	Schematic diagram of the experimental terminal velocity.	179
Figure 7.2	Schematic diagram of the experimental fluidized bed reactor.	180
Figure 7.3	Standard deviations for bed expansion trials with 4 mm glass beads for water and Kraft pulp suspension at 0.2% consistency.	184
Figure 7.4	Bed expansions with Kraft pulp slurries for 3 mm soda-lime glass beads at 25°C.....	185

Figure 7.5	Terminal velocity with Kraft pulp slurry for 3 and 4 mm beads at 25°C.....	187
Figure 7.6	Terminal velocity for 3 mm stainless steel and various pulps at 25°C.....	188
Figure 7.7	Actual vs Model predicted terminal velocity for all the beads-pulps combinations at 25°C.	190
Figure 7.8	Expansion coefficient with Kraft pulp slurry for 3 and 4 mm beads at 25°C.....	192
Figure 7.9	Expansion coefficient for 3 mm soda-lime glass and various pulps at 25°C.....	193
Figure 7.10	Actual vs Model predicted expansion coefficient for all the beads-pulps combinations at 25°C.....	196
Figure 7.11	Coefficient d'expansion actuel et modélisé pour les billes de verre et les différentes combinaisons pâtes-consistances à 25°C.	201
Figure 7.12	Coefficient d'expansion actuel et modélisé pour les billes d'acier inoxydable et les différentes combinaisons pâtes-consistances à 25°C.....	202
Figure 7.13	Coefficient d'expansion actuel et modélisé pour la pâte TMP et les différentes billes à 25°C.	204
Figure 7.14	Coefficient d'expansion actuel et modélisé pour la pâte Kraft et les différentes billes à 25°C.	204

LISTE DES TABLEAUX

	PAGE
Tableau 1.1 Effluent et niveau de pollution typique des méthodes de mise en pâte par tonne métrique de pâte sèche.....	17
Tableau 1.2 Caractéristiques des effluents provenant de mise en pâte mécanique écrue par tonne métrique de pâte sèche	18
Tableau 1.3 Comparaison entre les valeurs moyennes de DCO en kg par tonne de papier de deux études	19
Tableau 1.4 Taux de pollution espérés des principales opérations papetières en kg par tonne de papier pour une usine kraft	19
Tableau 1.5 Caractéristiques typiques des effluents provenant de différentes étapes de production d'un papier impression en ppm à partir de résineux et de pâte non blanchie.....	21
Tableau 4.1 Composition chimique typique du verre au sodium.....	57
Tableau 4.2 Quantités de silice, de HDTMA et d'eau pour la construction des isothermes d'adsorption.....	68
Tableau 4.3 Adsorption de HDTMA sur de la silice en fonction de la force ionique ajoutée pour les valeurs au plateau des courbes à pH 4,5 (0,05g de HDTMA ajouté).	71
Tableau 4.4 Résultats de l'enlèvement de PGA pour 5 mL de silices à 3 g/L modifiées au HDTMA, pH 4,5 et une force ionique de 10^{-3} M.....	74
Tableau 4.5 Méthode de nettoyage et d'activation de surface des billes de verre..	76
Tableau 4.6 Angle de contact avant et après désorption de HDTMA	101
Tableau 4.7 Enlèvement du PGA par les billes modifiées au HDTMA.....	104
Tableau 4.8 Adsorption d'acide stéarique par des billes modifiées par greffage de APTS	112
Tableau 4.9 Potentiel zêta de silices modifiées selon une méthode inspirée de Stöber.....	115
Tableau 4.10 Taille de silices modifiées selon une méthode inspirée de Stöber ...	116

Tableau 4.11	Synthèse de modification de billes de verre avec des silices par l'ajout de TEOS	118
Tableau 4.12	Résultats BET de l'essai 10 et 13 de modification de surface.....	126
Table 5.1	Pulps characteristics	136
Table 6.1	Bead characteristics	155
Table 6.2	Pulps properties	156
Table 7.1	Beads characteristics.....	177
Table 7.2	Pulps properties.	178
Table 7.3	Factorial design.....	182

LISTE DES ÉQUATIONS

$SiOH + OH^- \leftrightarrow SiO^- + H_2O$ (4.1).....	58
Acide stéarique (ppm) = 26,94 x polydadmec (mL) + 0,91 (4.2)	111
$\frac{v_i}{v_T} = \varepsilon^n$ (5.1)	133
$\frac{4.8-n}{n-2.4} = 0.043Ga^{0.57} \left[1 - 1.24 \left(\frac{d}{d_t} \right)^{0.27} \right]$ (5.2)	133
$Re'_t = (2.33Ga^{0.018} - 1.53Ga^{-0.016})^{13.3}$ (5.3)	133
$\frac{v_i}{v_T} = \varepsilon^n$ (6.1)	153
$N = \frac{5C_m L^2}{\omega}$ (6.2)	154
$\frac{v_i}{v_T} = \varepsilon^n$ (7.1)	175
$Re_T = (3Ga)^{0.5}$ (7.2)	175
$N = \frac{C_m L^2}{\omega}$ (7.3)	175
$\ln(Re_T) = 0.5 \ln(3Ga)$ (7.4)	189
$Re_T = 0.8834(3Ga)^{0.5} (1 + N_w)^{-0.0766}$ (7.5).....	189
$\ln(V_i) = \ln(V_T) + n \ln(\varepsilon)$ (7.6)	191
$\ln(n) = 1.518 - 4.198 \times 10^{-5} \rho_B - 132.6L - 2.901 \times 10^{-2} \ln(Ga) + 3.568 \times 10^{-2} \ln(1 + N_w)$ (7.7)	195

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AA	Acide acétique (CH_3COOH)
AOX	Composés halogénés absorbables, « absorbable organics halogens »
APTS	3-Aminopropyltrimethoxysilane
BET	Mesure de l'adsorption physique de gaz tel que défini par la théorie de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, et Edward Teller
CFB	Réacteur à lit fluidisé circulant, « continous fluidized bed »
CTAB	Bromure de céthyltriméthylammonium, « cethyltrimethylammonium bromide »
COT	Carbone organique total
COV	Composés organiques volatils
CO_x	Famille des oxydes de carbone (CO , CO_2 , etc.)
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
DCS	Matières colloïdales et dissoutes, « dissolved and colloidal substances »
EB	Eau blanche
EDC	Hydrochlorure de N-(3-diméthylaminopropyle)-N'-éthylcarbodiimide, « N-(3-dimethylaminopropyle)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride »
EDTA	Acide éthylène-diamine-tétracétique, « ethylenediaminetetraacetic acid »
FAD	Flottation à air dissous
FBR	Réacteur à lit fluidisé, « fluidized bed reactor »

H, h	Hauteur du lit (m) à un débit donné
H ₀ , h ₀	Hauteur initiale du lit (m)
HDTMA	Bromure d'hexadécyltriméthylammomium, « hexadecyltrimethylammomium bromide »
MDC	Matières dissoutes et colloïdales
MEB	Microscopie électronique à balayage
MeOH	Méthanol (CH ₃ OH)
MF	Microfiltration
NF	Nanofiltration
NO _x	Famille des oxydes d'azote (NO, NO ₂ , etc.)
OFM	Oxygénases à fonction mixte
OI	Osmose inverse
PAMC	Polyacrylamide cationique
PBR	Réacteur à lit garni, « packed bed reactor »
PCTM	Pâte chimico-thermomécanique
p-DADMAC	Chlorure de polydiallyldiméthylammonium, « polydiallyldimethylammonium chloride »
PGA	Acide polygalacturonique, « polygalaturonic acid »
PM ₁₀	Particules en suspensions inférieures à 10 µm de diamètre
ppb	Partie par milliard
ppm	Partie par million
PPY	Polypyrole
PTM	Pâte thermomécanique
SO _x	Famille des oxydes de soufre (SO, SO ₂ , etc.)

SS	Solides en suspension dans l'effluent
tm	Tonne métrique
TRS	Soufre réduit total, « total reduced sulfides »
U, u	Vitesse d'écoulement du fluide (m/s)
U_0, u_0	Vitesse minimale de fluidisation (m/s)
UF	Ultrafiltration
ΔP	Perte de charge ou différentiel de pression (Pa)

RÉSUMÉ

Depuis l'invention du papier par le chinois Ts'ai Lun, la fabrication du papier a toujours nécessité l'utilisation de beaucoup d'eau. En 2006, l'ensemble des usines papetières du Québec a consommé une moyenne d'eau fraîche de 48,7 m³ par tonne de papier produit. Bien que des efforts considérables de rationalisation de la consommation d'eau fraîche et de la réduction des volumes d'effluents générés aient été accomplis depuis une trentaine d'années, cette consommation demeure encore élevée. L'émergence d'une conscience collective du public envers l'environnement en général et l'utilisation d'une ressource tel que l'eau interpelle les instances gouvernementales à être plus sévère envers les entreprises récalcitrantes.

Afin de réduire leur consommation d'eau et leur rejet, les industries papetières ont mis en place des mesures de fermeture progressive de leur circuit d'eau de procédé. Une grande quantité d'eau provenant de la fabrication du papier (eau blanche) est ainsi recyclée dans les différentes étapes de fabrication. Toutefois, ce recyclage entraîne l'accumulation de certains contaminants nuisibles dans les eaux de procédés, notamment les matières dissoutes et colloïdales (MDC). De plus, l'incorporation de pâte recyclée dans la recette de fabrication, rendue nécessaire au niveau économique, est une source importante de ces contaminants. Bien que bénéfique pour l'environnement, ces deux effets synergiques provoqueront une accumulation exponentielle des MDC qui peut affecter significativement la productivité de la machine à papier ainsi que la qualité du papier produit. Les mesures actuelles de contrôle chimique des MDC sont relativement efficaces, mais leur potentiel d'application à des niveaux de contamination plus important est incertain.

Ainsi, notre objectif principal est de développer une technologie d'enlèvement de MDC qui ne repose pas sur un ajout de produits chimiques, qui est efficace à de hautes concentrations de MDC et qui soit économiquement viable. De toutes les méthodes recensées, l'adsorption semble pouvoir répondre à notre objectif global par sa flexibilité et son potentiel de développement. Dans un premier temps, les contaminants sont fixés à la surface de supports compatibles par adsorption. Dans un deuxième temps, les supports contaminés sont enlevés de l'effluent par des techniques de séparation classique. La littérature mentionne quelques succès d'application de ce concept, mais pas dans le domaine papetier. Ainsi, les objectifs dans le cadre de ce doctorat seront, d'élaborer un support compatible aux MDC et de développer la méthode de mise en contact.

Le choix du matériau constituant le support est soumis à différentes contraintes, mais la modification de silice et de bille de verre est au cœur de ce travail. Comme la majorité des oxydes métalliques sont négativement chargée et qu'une grande quantité de MDC est aussi chargée négativement, une modification avec un agent de couplage positif est nécessaire. La littérature cite avec succès la modification de silice avec du chlorure de polydiallyldiméthylammonium (p-Dadmac) mais le transfert aux billes de verre s'est avéré infructueux. Une modification à l'aide d'un tensioactif, le bromure d'hexadécyltriméthylammomium (HDTMA), a été réalisée avec succès sur la silice comme sur les billes de verre, mais le relargage de celui-ci lors des essais d'adsorption des contaminants nous a forcé à abandonner cette approche. Les résultats de la modification par greffage de molécules de 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTS) nous a amené vers la nécessité d'augmenter la surface spécifique des billes de verre avec une méthode de Stöber modifiée, chose que nous avons réussie avec un succès modéré. L'incorporation de bille de verre modifiée par la méthode de Stöber dans le réacteur a toutefois été impossible compte tenu des caractéristiques finales des supports. En effet, les techniques étudiées pour augmenter la surface spécifique n'ont pas produit des résultats satisfaisants pour justifier des essais à l'échelle du réacteur.

Au niveau de la mise en contact, les méthodes traditionnelles par lit garni ou en réacteur continu agité ne sont pas applicables en pâtes et papiers. En effet, la présence de fibres celluloses aura tôt fait de colmater les pores (lits garnis) ou de s'agglomérer avec les supports pour entraîner des pertes de produit (sédimentation) et d'empêcher le bon fonctionnement du processus. Afin de contrer ce phénomène de colmatage, l'utilisation de réacteur à lit fluidisé (FBR), où le lit de supports est expansé, est de mise. Cette expansion du lit de solide augmentera l'espace entre les supports et favorisera le passage du fluide et des matières en suspension à travers celui-ci. Dans un premier temps, nos travaux de recherche ont permis de démontrer la faisabilité de la fluidisation en présence de fibres papetières. L'effet de la température est peu significatif en comparaison à la consistance de la pâte. À ce stade, il a été clairement montré que les équations classiques en fluidisation ne permettent pas d'expliquer complètement le phénomène. Dans un deuxième temps, l'importance de la floculation face à cette déviation des équations classiques a été clairement établie. En effet, les essais démontrent l'importance du contenu en fibres longues par rapport aux fines. Dans un troisième temps, un nouveau modèle de prédiction des paramètres associés à l'équation principale du domaine, Richardson et Zaki, s'est avéré un succès. L'incorporation d'un nombre caractérisant la floculation d'une pâte, le facteur d'encombrement, s'est avérée efficace dans la prédiction de l'expansion du lit en présence de fibres celluloses.

Bien qu'il reste encore beaucoup d'aspects à l'adsorption en lit fluidisé qui ne sont pas élucidés et que son application industrielle est encore loin d'être assurée,

cette technologie possède le potentiel afin de limiter l'accumulation des matières dissoutes et colloïdales dans les systèmes d'eaux papetières.

Septembre 2009

Mots-clés : Adsorption, lit fluidisé, fibres cellulosiques, floculation, matières dissoutes et colloïdales.

INTRODUCTION

Depuis les premières références à l'invention du papier, l'eau fut toujours une composante essentielle à sa fabrication. En effet, les Égyptiens fabriquaient les tout premiers papyrus à partir de la moelle d'une plante aquatique. Ils écorçaient les tiges de la plante pour ensuite tailler la moelle en fines lamelles et formaient des feuilles de papyrus par leur assemblage et leur pressage. Les Chinois eux, filtraient une suspension aqueuse de fibres végétales sur un tamis pour ainsi obtenir, après séchage, une feuille de papier. L'invention de la fabrication du papier est d'ailleurs attribuée au Chinois Ts'ai Lun. À cette époque, les fibres employées provenaient du coton, du lin, du chanvre et de chiffons. De nos jours, l'eau est toujours au centre des procédés papetiers et la vaste majorité des papiers sont fabriqués à partir de fibres cellulosiques de provenance diverse (arbres, plantes, etc.).

En 2006, les 54 usines papetières du Québec ont produit 10,98 millions de tonnes métriques de papiers, cartons et pâtes pour une production de rejets (effluents) de l'ordre de 534,8 millions de mètres cubes. Ceci équivaut à une consommation moyenne d'eau fraîche de $48,7 \text{ m}^3$ par tonne de papier produit [1]. Bien que des efforts considérables de rationalisation de la consommation d'eau fraîche et de la réduction des volumes d'effluents générés aient été accomplis depuis une trentaine d'années, cette consommation demeure encore élevée. Ainsi, l'emplacement géographique des différentes usines papetières est toujours en fonction de la proximité à un cours d'eau car celui-ci servira à la fois de source d'eau fraîche et de moyen de disposition des rejets, d'où le double impact.

Différentes sources de pression furent à l'origine de l'apparition du souci de protection de l'environnement. Depuis une dizaine d'années, on observe l'émergence

d'une conscience collective du public envers l'environnement en général. L'industrie a rapidement développé de nouveaux outils de marketing « vert » [2] et a donné naissance à un nouveau concept : la responsabilité collective [3]. Les différentes instances du gouvernement sont ainsi interpellées par le public d'agir envers les industries récalcitrantes ou qui n'ont pas le souci de leur responsabilité collective. Le domaine des pâtes et papiers n'échappe pas à cette situation. Ainsi, des normes environnementales de plus en plus exigeantes envers les industries papetières forcent les usines à réduire leur consommation d'eau fraîche ainsi que leurs rejets [4].

Pour répondre à ces nouveaux objectifs de consommation et de rejet, la fermeture progressive des circuits d'eau [5] est une stratégie actuellement en application. Une grande quantité d'eau provenant de la fabrication du papier (eau blanche) est ainsi recyclée dans les différentes étapes de fabrication. Ces modifications ont permis de réduire la charge polluante sur le système de traitement des effluents, une récupération de fibres et d'énergie ainsi qu'une réduction de la consommation de produits chimiques et d'additifs [6]. D'une part, la réduction de la consommation d'eau des usines atténuera la pression exercée sur les différentes sources d'approvisionnement avec comme avantage d'aider à mieux répartir la ressource entre le secteur industriel et les autres utilisateurs, notamment les villes et villages avoisinants. D'autre part, la réduction des volumes d'effluents des usines devrait réduire les conséquences écologiques néfastes à moyen et long terme sur l'environnement et les différents écosystèmes environnants.

Depuis quelques années, la situation économique des papetières ne cesse de se détériorer. En effet, que ce soit la fluctuation des exportations vers les États-Unis en raison des variations du dollar canadien, de l'augmentation du prix de la fibre vierge en marge de réduction des volumes de bois alloués [7], la constante décroissance de la demande en papier journal aux États-Unis [8] et de l'augmentation de compétitivité des pays tels que la Chine et le Brésil, sont autant de facteurs qui expliquent cette

baisse de marché. Les papetières cherchent donc des sources alternatives de fibres afin de réduire leurs coûts en matière première vierge et à compenser la baisse de leur volume de bois alloués. Les industriels papetiers se tournent donc vers les pâtes de fibres recyclées et désencrées. Les pâtes recyclées sont bénéfiques au point de vue environnemental et économique, mais comporte certains désavantages au niveau du procédé de fabrication.

L'eau blanche provenant de la fabrication du papier est composée de divers constituants tels que les fibres, les fines, les charges minérales, divers additifs chimiques, ainsi que des matières dissoutes et colloïdales (MDC). Ces dernières sont générées lors des opérations de mise en pâte, de blanchiment ou encore de l'incorporation de pâtes désencrées [9] dans la recette de fabrication du papier. L'augmentation du recyclage des eaux blanches provoquera invariablement l'accumulation des différents contaminants dans le système papetier. En effet, Geller et Gottsching ont démontré que la concentration des MDC augmente de façon exponentielle lorsque la quantité d'eau fraîche utilisée est graduellement réduite à des niveaux inférieurs à 10 m^3 par tonne de papier produit [10]. Ce niveau critique semble bien peu face à la consommation actuelle moyenne de $48,7 \text{ m}^3$ par tonne de papier produit. Par contre depuis 1982, cette consommation moyenne a été réduite d'environ 60% [1]. Il est donc facilement envisageable qu'à moyen et long terme, la consommation moyenne soit ramenée tout près de ce niveau critique.

La présence de MDC en grande concentration n'est pas souhaitable dans le système d'eau blanche. En effet, certaines matières dissoutes et colloïdales sont responsables de la formation de dépôts collants qui peuvent affecter significativement la productivité de la machine à papier et la qualité du papier produit [9,11]. Elles ont aussi tendance à s'adsorber sur les fines, ce qui a pour conséquence de réduire leur pouvoir de liaison et de diminuer les propriétés de résistance du papier. Ces substances affectent aussi la balance ionique en augmentant la consommation des

polyélectrolytes cationiques utilisés comme agents de rétention [12]. Les matières dissoutes et colloïdales sont donc des substances très nuisibles qu'il faut éliminer du système. Une des stratégies actuelles pour réduire l'impact des MDC est leur fixation dans la feuille de papier [13,14]. Cette technologie repose sur l'ajout de différents agents chimiques qui neutralisent les MDC, puis les retiennent dans la feuille de papier. L'agent chimique à longues chaînes, possédant des groupements fonctionnels positifs, s'adsorbe sur les MDC négatives pour ensuite les ponter sur la fibre, elle aussi négative [14]. Cette fixation permet de les éliminer du circuit d'eau blanche, mais tend également à diminuer la qualité de la feuille de papier formée [12]. Cette stratégie constitue un compromis entre la diminution de la quantité de MDC du système, l'ajout de produits chimiques et la diminution des propriétés du papier. Dans les conditions actuelles d'utilisation industrielle, ces stratégies sont relativement efficaces. Cependant, dans les conditions mentionnées précédemment, on doit s'attendre à une réduction significative de leur efficacité. Par ailleurs, il ne faut pas perdre à l'esprit que le recyclage de papiers réintroduira une quantité appréciable de MDC. Leur réintroduction dans le procédé comme pâte recyclée produira, inévitablement, une accentuation de l'accumulation de ces contaminants dans le circuit de fabrication.

Les matières dissoutes et colloïdales demeurent encore aujourd'hui un obstacle majeur au développement des produits papetiers du futur. De nouvelles stratégies d'élimination des MDC devront donc émerger afin de permettre à l'industrie de relever ces nouveaux défis. La présente thèse s'attaque bien sûr à cette problématique dans le but de développer une nouvelle technologie d'enlèvement des MDC qui sera efficace à de très forts degrés de recyclage des eaux blanches, donc à de fortes concentrations de matières dissoutes et colloïdales.

L'objectif principal consiste donc à développer un procédé économique d'extraction des contaminants (MDC) des eaux de procédés des usines papetières.

Nous proposons de mettre au point une technologie novatrice de traitement qui permettra d'éliminer ces contaminants des eaux de procédés des usines papetières par adsorption sur des particules solides dans un réacteur à lit fluidisé. Le détail du choix de ce procédé sera exposé ultérieurement à la section 3.3. Nous adopterons une démarche scientifique en deux volets : l'adsorption et la mise au point d'un réacteur à lit fluidisé. La construction des montages nécessaires et la conception des designs expérimentaux feront partie intégrante de notre démarche afin de réaliser notre objectif.

La structure de cette thèse sera présentée comme suit. Dans un premier temps, une emphase sera portée sur la provenance de la pollution dans le système papetier en axant le raisonnement sur les MDC. La contribution de chacune des étapes de fabrication y sera donc dévoilée. Dans un deuxième temps, une présentation des méthodes physico-chimiques déjà existantes dans les pâtes et papiers sera abordée et complémentée par les limitations et performances de chacune d'entre-elles pour le traitement des MDC. De cette présentation et analyse, nous ressortirons une technologie qui pourrait bien répondre à l'objectif général de ce travail et elle fera l'objet d'une revue exhaustive de la littérature. Les chapitres suivants porteront sur l'étude de la technologie choisie par l'intermédiaire d'un chapitre axé sur la modification de surface de supports et de trois articles sur le sujet principal, soit la mise au point du réacteur fluidisé. Par la suite, l'ensemble des résultats de ce travail fera l'objet d'une conclusion.

CHAPITRE I

LA POLLUTION D'ORIGINE PAPETIÈRE

Afin de comprendre l'importance des contaminants dans le procédé papetier, il est essentiel d'avoir une vue d'ensemble sur les différentes étapes de fabrication du papier. Les étapes sont nombreuses et bien que les systèmes de base soient similaires, très peu d'usines sont exactement identiques due aux subtilités des améliorations ou aux modifications successives de leur procédé. Les grandes étapes d'un procédé papetier sont : la préparation du bois, la mise en pâte, le lavage de la pâte, le blanchiment et la fabrication du papier.

Pour caractériser les différentes pollutions, les papetiers disposent de nombreux outils tels que la demande biologique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO), les solides en suspension (SS), la toxicité et la couleur, pour n'en nommer que quelques-uns. Essentiellement, les polluants présents dans les effluents papetiers proviennent du bois lui-même ou des dérivés de celui-ci. Ils se composent de chaînes carbonées, de composés phénoliques, halogénés, soufrés, d'alcools divers, etc. La nature de ces polluants ainsi que leur quantité dépendent fortement de l'étape de production du papier. Par exemple, le blanchiment est de loin

l'étape la plus polluante de tout le procédé. Dans ce chapitre, nous nous attarderons à décrire plus en détail les étapes de fabrication typiques et les polluants associés, les caractéristiques de ces effluents et des effets sur l'environnement.

1.1 Étapes du procédé et sources de polluants

Tel que mentionné précédemment, on doit l'invention du papier au chinois Ts'ai Lun. Leur procédé de l'époque constitue encore les grandes lignes du procédé actuel. En effet, il suffit de filtrer une suspension de fibres végétales sur un tamis pour ainsi obtenir, après séchage, une feuille de papier. L'idée de fabriquer les papiers à partir de fibres cellulosiques provenant du bois est attribuée à René Antoine Réaumur (1729) mais, elle fut réalisée en laboratoire par Charles Fenerty (1838). De nos jours, les étapes essentielles de fabrication d'un papier moderne sont : la préparation du bois, la mise en pâte, le lavage de la pâte, le blanchiment et la fabrication du papier.

1.1.1 Préparation du bois

L'étape de préparation du bois consiste simplement en un lavage du bois à l'eau afin de retirer les particules de sable, les saletés et les résidus d'écorce de la surface externe des copeaux ou des billes de bois. Cette étape est requise pour la protection des différents éléments sensibles (buses des douches à eau, capteurs divers, pompes, etc.) contre l'abrasion mécanique. À cette étape, l'eau de lavage utilisée contiendra des matières en suspension, de la matière organique (DBO), du sable, des résidus de pièces abrasives et des fibres [15].

1.1.2 La mise en pâte

La mise en pâte du bois s'effectue selon deux grandes classes de procédés : la mise en pâte mécanique et la mise en pâte chimique. La mise en pâte mécanique procède à l'arrachement physique des fibres de la matrice du bois par une action de cisaillement. Pour effectuer cet arrachage, on peut utiliser une meule abrasive ou encore deux disques rotatifs face à face (raffineur). La figure 1.1 représente schématiquement un système de meule (a) [16] et un raffineur (b) [17].

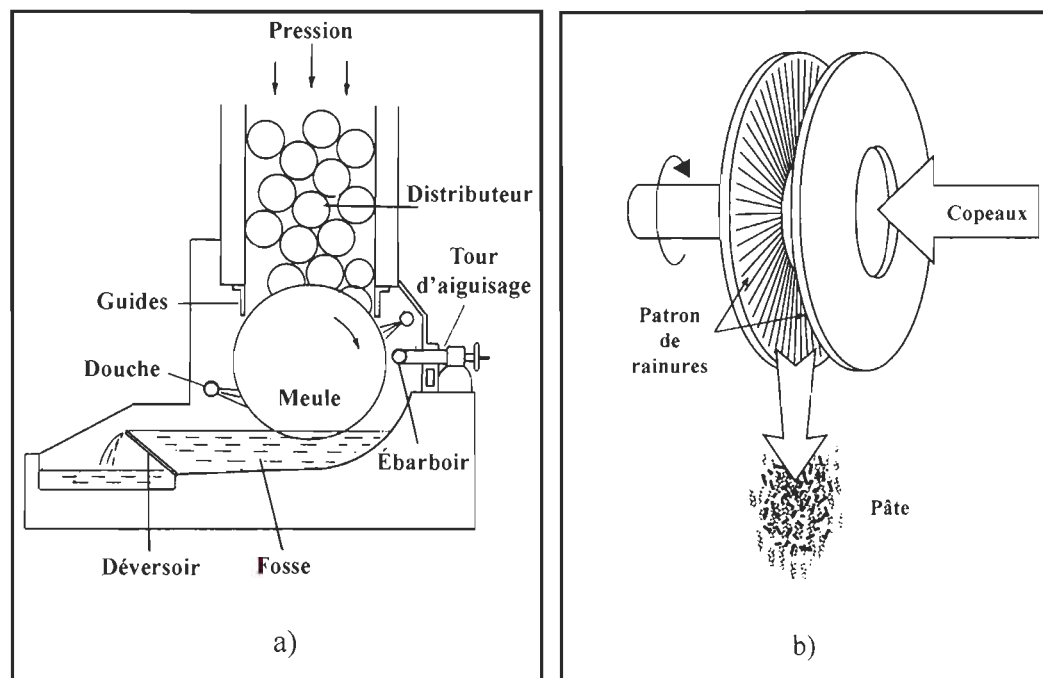


Figure 1.1 Schéma de mise en pâte mécanique : a) meule abrasive [16], b) raffineur à disques [17].

Si on ajoute une étape de préchauffage des copeaux à la vapeur et on effectue le raffinage dans un raffineur sous pression, on produit une pâte thermomécanique (PTM). La figure 1.2 présente un système complet type de ce procédé de mise en pâte.

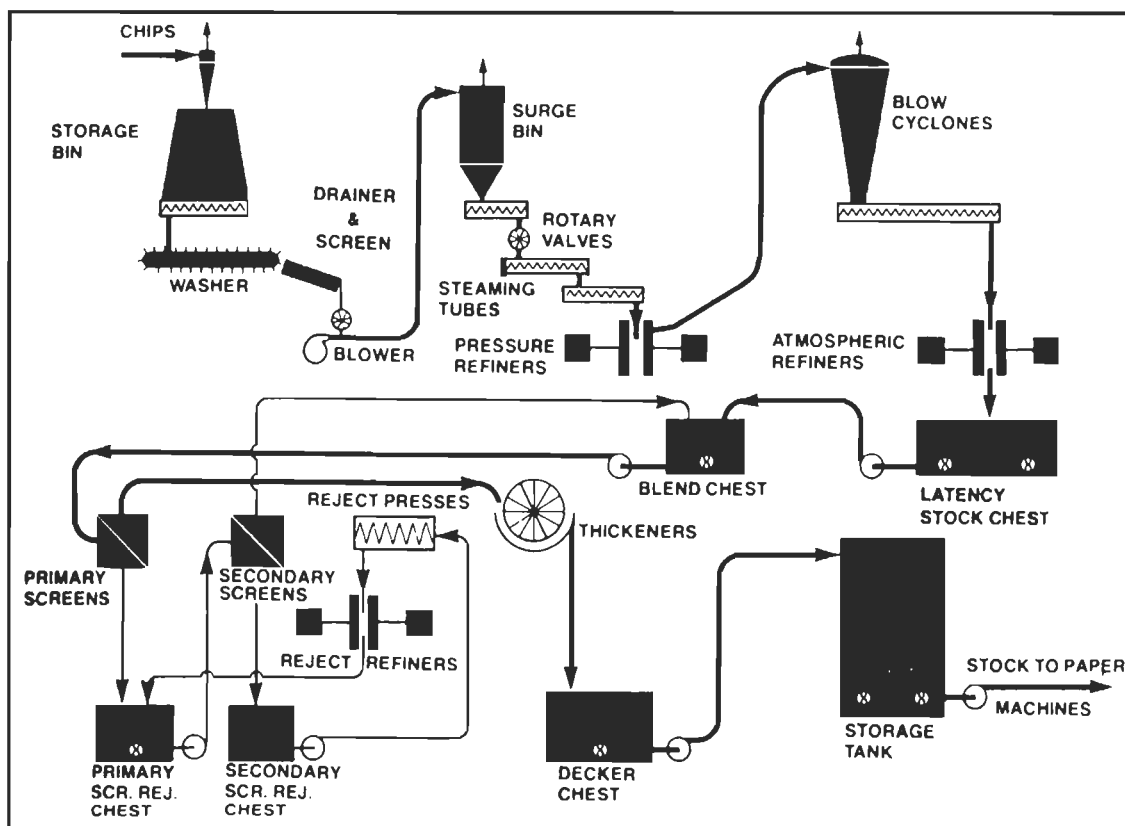


Figure 1.2 Schéma général d'un procédé de mise en pâte thermomécanique (PTM) [16].

Le raffineur pressurisé permet d'augmenter la pression et par le fait même, la température. Cette augmentation de température a pour effet de ramollir la lignine et ainsi, faciliter l'extraction de fibres intactes. La température de ramollissement de la lignine se situe autour de 180°C. Le rendement de cette mise en pâte, défini par le rapport entre la pâte produite et le bois requis, se situe entre 90 et 95 % [16]. La pâte produite est de qualité moyenne, hautement colorée et contient beaucoup de petites fibres, fines et débris de bois.

Les contaminants provenant de la mise en pâte mécanique sont associés à une extraction à la vapeur du bois. L'effluent contient différentes résines et acides gras ainsi que des composés organiques volatils (COV) tels que des terpènes, des alcools, des phénols, du méthanol, de l'acétone et du chloroforme [15]. Comme il y a aussi des matières organiques dissoutes et colloïdales (MDC), l'effluent possède une forte demande biologique (DBO) et chimique en oxygène (DCO).

La mise en pâte chimique s'attaque chimiquement au liant naturel du bois, la lignine. La dissolution de la lignine permet la séparation des copeaux de bois en une masse fibreuse et ce, avec un rendement variant entre 40 et 50 % [16]. Les copeaux sont introduits avec la liqueur de cuisson (acide ou alcaline) dans un réservoir chauffé sous pression, le lessiveur, pour ainsi produire la pâte. Le procédé Kraft (alcalin) requiert de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et du sulfite de sodium (Na_2S) tandis que le procédé au sulfite (acide) utilise une liqueur composée d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'ions bisulfite (HSO_3^-). La figure 1.3 expose de façon schématique les grandes étapes du procédé chimique Kraft. Certains systèmes de mise en pâte combinent les effets mécaniques et chimiques. En effet, il est possible d'effectuer un prétraitement chimique pour conclure par une mise en pâte par raffineur, c'est la mise en pâte chimico-thermomécanique (PCTM). Elle possède un rendement inférieur à la mise en pâte mécanique mais supérieur à la mise en pâte chimique, soit entre 85 et 90 % [16].

L'effluent de la mise en pâte chimique est composé des mêmes polluants que la mise en pâte mécanique en plus des produits de cuisson qui n'ont pas réagi, de la lignine solubilisée, des composés halogénés absorbables (AOX) et une forte couleur [15]. D'ailleurs, ce mélange est nommé dans le milieu, la liqueur noire. La toxicité des effluents de mise en pâte chimique est une source d'inquiétude certaine de la part des différentes instances gouvernementales en environnement [1]. Toutefois, comme présenté à la figure 1.3, une bonne partie de la liqueur noire est récupérée dans le procédé, diminuant ainsi la quantité rejetée.

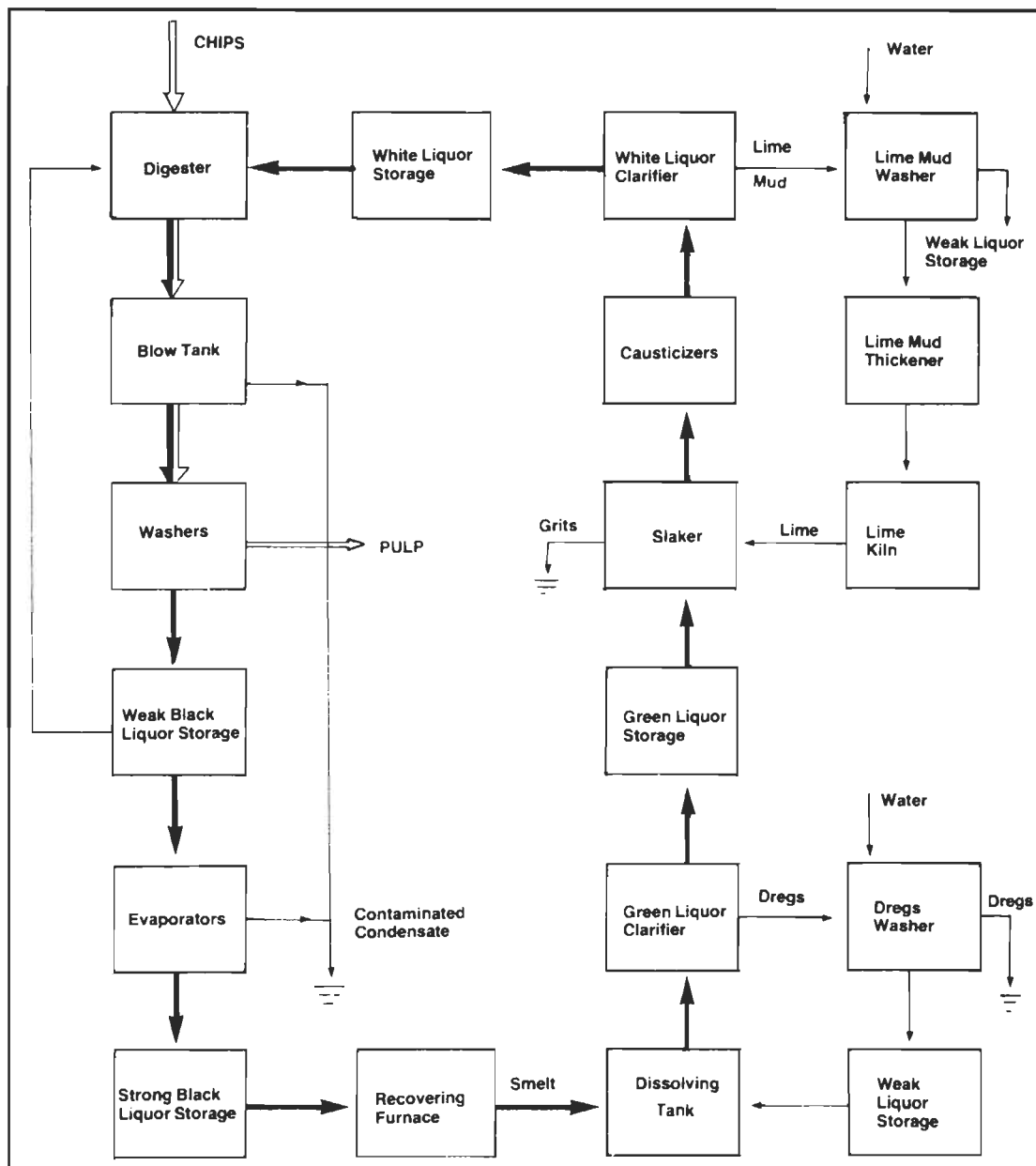


Figure 1.3 Schéma général d'un procédé de mise en pâte Kraft [16].

1.1.3 Le lavage de la pâte

Le lavage de la pâte est une opération essentielle afin d'obtenir une meilleure qualité de pâte et d'en assurer l'uniformité. Plusieurs technologies de lavage sont utilisées dans l'industrie [16,18], citons notamment : les laveurs par tambour rotatif sous vide, les laveurs par diffusion, les laveurs sous-pressions, les laveurs à courroie et les laveurs par dilution. Toutes ces techniques possèdent un point commun, leur consommation importante d'eau. La technique la plus courante est le lavage de la pâte sur un filtre à tambour, les piles laveuses. Le tambour filtrant, dont l'intérieur est séparé en différentes sections, baigne dans la pâte à nettoyer. On applique un vide sur les sections qui baignent dans la pâte pour ainsi former un gâteau en sa surface. Une fois le gâteau formé, on pulvérise de l'eau fraîche sur celui-ci. Les laveurs à contre-courant utilisent le filtrat du laveur en amont pour réduire cette consommation d'eau fraîche. L'action de nettoyage s'effectue par le déplacement de l'eau contaminée contenu entre les fibres par l'eau fraîche. Comme ce type de nettoyage, par déplacement, est la meilleure solution, les autres techniques mentionnées s'en inspirent fortement.

Le lavage de la pâte enlève les contaminants contenus dans celle-ci (mécanique ou chimique) générés par les étapes que la pâte a déjà subies. Les eaux de lavage d'une pâte mécanique non blanchie contiendront des solides en suspension (SS), de la DBO, de la DCO et de la couleur [15]. Les eaux de lavage d'une pâte chimique non blanchie contiendront aussi des SS, de la DBO, de la DCO, de la couleur et de la liqueur noire [15].

1.1.4 Le blanchiment

Premièrement, on ne peut parler de blanchiment sans évoquer son unité de mesure, la blancheur. La blancheur mesure la réflectance du papier ou de la pâte à une lumière diffuse de 457 nm de longueur d'onde. Le choix de cette longueur d'onde est fonction de la perception visuelle des humains. Le maximum de blancheur est 100 % (blanc pur) et le minimum est de 0 (noir). Dans le marché actuel, la blancheur des papiers à écriture se situe à plus de 85 %. Les pâtes provenant d'une mise en pâte mécanique ont une blancheur typique de 55 % tandis que les pâtes chimiques se situent entre 15 et 30 % [16]. Si on compare la blancheur des papiers finis visée et la blancheur de la pâte provenant de l'atelier de mise en pâte, il est évident que l'on doit procéder au blanchiment de la pâte afin d'atteindre la cible visée.

Le blanchiment des pâtes mécaniques ou chimiques a pour cible la lignine du bois. La lignine possède beaucoup de groupements chromophores qui sont responsables de l'absorption de lumière du papier ou de la pâte de qui dépend la blancheur. Or, la perte de stabilité temporelle de la lignine résiduelle est aussi responsable d'une perte de blancheur que l'on nomme réversion de blancheur. Cette réversion limite l'utilisation des papiers à base de pâte mécanique qui contiennent beaucoup de lignine. Ainsi, deux stratégies sont en application en blanchiment des pâtes : l'enlèvement de la lignine pour les pâtes chimiques et la désactivation des groupements chromophores pour les pâtes mécaniques. Tous les différents produits chimiques nécessaires au blanchiment sont, pour la plupart, des oxydants forts. L'industrie utilise pour les pâtes chimiques notamment : le dioxyde de chlore (ClO_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3) [16]. Pour les pâtes mécaniques, les agents de blanchiment sont plutôt : l'hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) et le peroxyde d'hydrogène. L'application de ces produits chimiques sur les deux types de pâtes s'effectue en solution ou sous forme gazeuse selon le cas. La pâte est introduite dans un réservoir vertical (figure 1.4) avec la liqueur de

blanchiment par la base du réservoir pour en ressortir, au haut de la colonne, blanchie. À l'heure actuelle, une opération de blanchiment est souvent suivie d'une étape de lavage de la pâte afin d'extraire les produits chimiques de blanchiment encore présent.

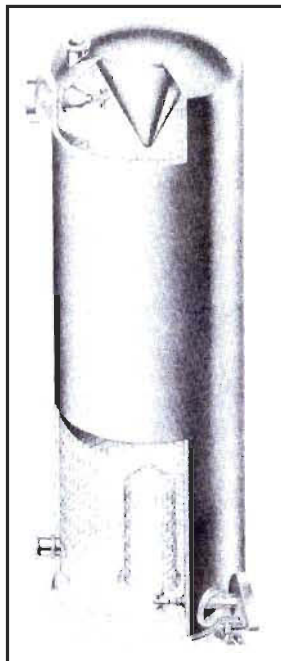


Figure 1.4 Tour de blanchiment typique [16].

Les polluants émis par l'étape de blanchiment dépendent fortement du type de produit utilisé ainsi que du type de mise en pâte. Généralement dans les pâtes chimiques, les effluents de blanchiment contiennent de la lignine dissoute, des hydrates de carbone et des composés organiques volatils tels que l'acétone et le chloroforme qui sont responsable de la DCO et la couleur [15]. Dans le cas des blanchiments avec des composés halogénés tels que le bioxyde de chlore ou le chlore moléculaire, il faut ajouter des substances inorganiques chlorées (ClO_3^-), des substances organiques chlorées (dioxine, furannes, chlorophénol) et des composés

organiques volatils du type chlorométhylène, chlorométhane et trichlorométhane [15]. Il faut toutefois préciser que le chlore moléculaire n'est plus utilisé dans le blanchiment pour justement éviter la création des furannes et des dioxines. Dans les pâtes mécaniques, on utilise majoritairement le peroxyde d'hydrogène et l'hydrosulfite de sodium comme agent de blanchiment. On retrouve dans les effluents des matières extractibles, des sucres à bas poids moléculaire ainsi que des fragments de lignine à très bas poids moléculaire [15].

1.1.5 Fabrication du papier

La fabrication du papier est essentiellement un processus de filtration. En effet, la toile d'une machine à papier peut être considérée comme étant un filtre continu sur lequel la plus grande partie de la proportion de solides de la pâte sera retenue. Les solides non retenus s'égouttent à travers la toile avec la majorité du liquide pour former un liquide d'aspect laiteux, l'eau blanche. Une eau blanche typique est composée de divers constituants tels que des fibres, des fines, des charges minérales, divers additifs chimiques nécessaires à la fabrication (agent de rétention et drainage, biocides, agent anti-mousse, etc.), ainsi que des matières dissoutes et colloïdales (MDC) provenant des étapes précédentes de fabrication.

De façon générale, une machine à papier conventionnelle comporte trois sections essentielles telles qu'illustrées à la figure 1.5. La première section est la section fabrication du matelas fibreux. Celui-ci se forme sur une ou plusieurs toiles avec l'arrivée d'une suspension diluée à 0,5 % de consistance par l'intermédiaire d'un distributeur, la caisse d'arrivée. Sur la table plate, la pâte est drainée de son eau sous forte turbulence pour ainsi sortir de cette section à une consistance d'environ 20 %. La qualité de la formation de la feuille est tributaire de cette turbulence. Un ajout de produits chimiques, des polymères, peut aider à une bonne formation du papier en

contrôlant la taille et la dispersion physique des floccs de fibres le constituant. À cette étape, on ajoute aussi des polymères qui favoriseront le drainage de l'eau et la rétention des matières solides sur la toile par une augmentation de la floculation des fibres. L'augmentation de la quantité de floccs favorise l'écoulement d'eau et permet, par leur intermédiaire, d'augmenter la quantité de charges minérales et de fines emprisonner dans la feuille de papier. Le drainage de l'eau peut aussi être accéléré par plusieurs éléments physiques tels que des racles et des caisses aspirantes. Ils s'appuient, respectivement, sur un vide hydrodynamique, créé par la vitesse toile, et sur un vide extérieur. Le système de caisse aspirante utilise des pompes à vide qui ont besoin d'une grande quantité d'eau afin de créer le vide nécessaire qui pourrait, en cas de défectuosité, être contaminé de métaux et d'huiles générées par la friction des pièces mobiles.

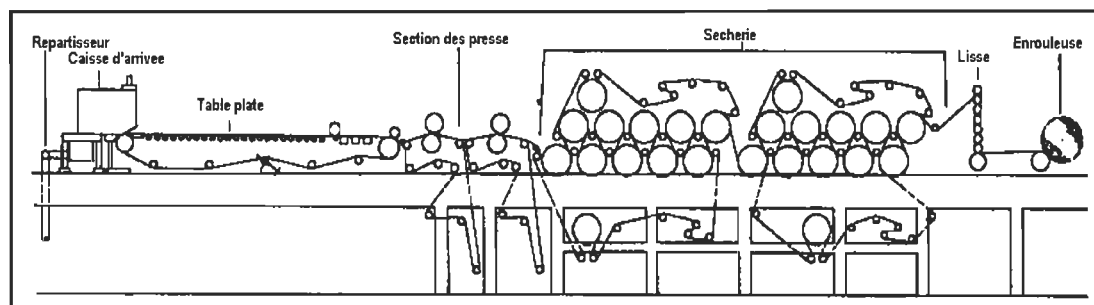


Figure 1.5 Représentation d'une machine à papier de type Fourdrinier [16].

La deuxième section est la section des presses et elle a pour but de retirer le maximum d'eau de la feuille par pressage entre des rouleaux. L'eau enlevée à cette étape constitue une économie au niveau de la sécherie. Typiquement, pour 1% de siccité supplémentaire obtenue aux presses, on note une réduction de la consommation d'énergie à la sécherie d'environ 4%. La teneur en solides de la pâte à la sortie de la section des presses est d'environ 40 %. La troisième section est la

section de la sécherie qui évapore le reste de l'eau de la pâte qui ne peut plus être éliminée par égouttage ou par pressage. Elle évapore l'eau par le passage de la feuille sur des cylindres chauffés à la vapeur, afin d'arriver à une siccité d'environ 95 %. Ainsi, les polluants associés à l'étape de fabrication seront des matières en suspension, des matières inorganiques, des composés organiques divers, des colorants et des produits nettoyants qui induiront de la DCO [15].

1.1.6 Comparaison de la pollution générée par les principales étapes de fabrication du papier

Dans le but d'identifier les sources de pollution les plus importantes dans le procédé papetier, citons des études qui rapportent des quantités moyennes de l'industrie en terme de rejets, de solides en suspensions et de DCO pour différentes étapes de fabrication. Le tableau 1.1 présente la pollution associée aux différentes méthodes de mise en pâte de l'industrie (1.1.2) [19].

Tableau 1.1 Effluent et niveau de pollution typique des méthodes de mise en pâte par tonne métrique de pâte sèche

Mise en pâte	Rejets [m ³]	SS [kg]	DCO [kg]
Meule non blanchie	10 - 15	-----	15 - 32
PTM non blanchie	10 - 30	10 - 40	40 - 60
PTM blanchie	10 - 30	10 - 40	50 - 120
PCTM non blanchie	10 - 15	20 - 50	70 - 120
PCTM blanchie	10 - 15	20 - 50	100 - 180
Kraft non blanchi	40 - 60	10 - 20	40 - 60
Kraft blanchie	60 - 90	10 - 40	100 - 140

Source : [19]

Cependant, toutes les sources d'information ne rapportent pas les mêmes valeurs moyennes. Le tableau 1.2 donne les valeurs provenant des travaux de Franzén et Jantunen [20].

Tableau 1.2 Caractéristiques des effluents provenant de mise en pâte mécanique écrue par tonne métrique de pâte sèche

Mise en pâte	DBO [kg]	DCO [kg]	Phosphore total [g]	Azote total [g]
Meule	10 - 12	30 - 40	20 - 25	80 - 100
PTM	15 - 25	50 - 80	30 - 40	100 - 130
PCTM	20 - 35	60 - 100	35 - 45	110 - 140

Source : [20]

Si on compare les valeurs moyennes des travaux de Rintala et Puhakka [19] et celles de Franzén et Jantunen [20] avec l'aide du tableau 1.3, on remarque un écart important entre les deux études. En effet, un écart fort appréciable d'environ 50 % est observé dans le cas de la mise en pâte de meule. Le plus petit écart est de 16% pour la mise en pâte chimico-thermomécanique et de 30 % pour la mise en pâte thermomécanique. Les données de Rintala et Puhakka proviennent de l'Inde tandis que celles de Franzén et Jantunen sont issues des pays nordiques européens. Il est bien évident que les normes environnementales ne sont probablement pas aussi sévères dans un pays par rapport à l'autre, d'où les différences au niveau des procédés qui se répercutent sur la pollution générée par ceux-ci. En somme, cet écart représente bien la situation préconisant dans l'industrie des pâtes et papiers qui se retrouve souvent avec des données plus ou moins comparables.

Tableau 1.3 Comparaison entre les valeurs moyennes de DCO en kg par tonne de papier de deux études

Mise en pâte	Rintala et Puhakka [19]	Franzén et Jantunen [20]	Écart [%]
Meule	24	35	49
PTM	50	65	30
PCTM	95	80	-16

Il faut donc être très prudent lors de l'utilisation des valeurs moyennes de pollution aux fins de conception de systèmes de traitement, de comparaison aux normes et de toute autre activité connexe. Toutefois, comme mentionné précédemment, la mise en pâte est une étape polluante, mais elle n'est pas la plus polluante du lot. Le tableau 1.4 résume les différentes étapes de fabrication en fonction de leur production de solides en suspensions, de DBO et de couleur [21]. L'étape de fabrication du papier génère plus de solides en suspensions que toutes les autres étapes du procédé. Cette situation est attendue puisque l'on ajoute souvent des solides à titre de pigment à l'intérieur du papier et que l'eau blanche contient aussi les fibres qui ne sont pas retenues sur la toile de la machine.

Tableau 1.4 Taux de pollution espérés des principales opérations papetières en kg par tonne de papier pour une usine kraft

Procédés	SS	DBO	Couleur
Préparation du bois	3,8	1	2
Mise en pâte	13,5	5	1,5
Blanchiment	6	15,5	40
Fabrication du papier	30,8	10,8	1,5

Source : [21]

En terme de demande biologique en oxygène (DBO) et de couleur, le blanchiment est bon premier. Comme mentionné précédemment, pour les pâtes chimiques, le blanchiment est souvent une continuité de la mise en pâte, il solubilise la lignine résiduelle. Cette matière organique solubilisée se retrouve inévitablement dans les effluents de blanchiment, augmentant ainsi la DBO et la couleur. Dans le cas des pâtes mécaniques, le peroxyde d'hydrogène et l'hydrosulfite de sodium s'attaquent peu à la lignine comme telle, mais bien à ses groupements chromophores, limitant ainsi la quantité de matière larguée. Toutefois, le blanchiment au peroxyde d'hydrogène nécessite un pH alcalin qui lui, solubilise un peu de matière organique qui contribue à la DCO et la couleur. Les principaux concurrents du blanchiment en terme de DBO et de couleur sont respectivement, la fabrication du papier et la préparation du bois. La génération de pollution des concurrents est à des niveaux de 30 % plus faible en DBO et 95 % plus faible en couleur. Les effluents de blanchiment seront donc une cible à éliminer et seront tributaires du choix de méthodes de traitement.

1.2 Caractéristiques d'un effluent type

Les caractéristiques d'un effluent dépendent du type de procédé, du type de bois, de la technologie du procédé, des pratiques de gestion, des circuits de recirculations internes d'eau et de la quantité d'eau fraîche utilisée. Ces caractéristiques sont bien souvent des données confidentielles et font rarement l'objet de publications. Il est donc très difficile d'obtenir des taux de pollution et de rejets typiques. Le tableau 1.5 rapporte des caractéristiques typiques d'usines installées en Grande-Bretagne [22].

Tableau 1.5 Caractéristiques typiques des effluents provenant de différentes étapes de production d'un papier impression en ppm à partir de résineux et de pâte non blanchie

Procédé	SS	DBO	DCO	Sucres	AA	MeOH	N	P	S
Lavage de copeux	6095	12000	20600	3210	820	70	86	36	315
PTM	810	2800	5600	1230	235	25	12	2,3	72
PCTM	500	3500	7500	1000	1500	-	-	-	167
Kraft	0	7000	11500	-	-	8000	475	1	248
Machine à papier	800	1600	5020	610	54	9	11	0,6	97

AA : Acide acétique, MeOH : Méthanol, N : Azote, P : Phosphore, S : Soufre

Source : [22]

Selon les données du tableau 1.5, on constate que les effluents papetiers contiennent beaucoup de matières organiques (DBO, DCO, sucres) et de matières premières nécessaires aux organismes végétaux (N, P). Ces rejets auront tôt fait d'augmenter la teneur de ces nutriments dans le cours d'eau et de provoquer une croissance excessive des plantes marines. Dépendamment du type de procédé de fabrication, le pH des effluents sera bien différent. Les procédés à base de pâte mécanique opèrent à des pH acides (5) jusqu'à neutre (6,8-7) tandis que les procédés à base de pâte chimique se maintiennent vers des pH alcalin (10) [22]. Il est donc évident qu'une neutralisation de ces effluents sera nécessaire afin d'éviter tout choc de pH dans le cours d'eau récepteur. De plus, il faut savoir que la température des eaux de procédés, tout procédé de mise en pâte confondue, varie entre 50 et 80°C. Or la concentration d'oxygène dissous, essentielle aux organismes vivants, diminue radicalement entre 0 et 30°C pour passer respectivement de 14,6 à 7,6 ppm [16].

Cette diminution locale d'oxygène dissous sera peut-être problématique pour la vie entourant le point de rejet.

1.3 Impacts environnementaux des rejets papetiers

Les usines de pâtes et papiers, comme plusieurs industries, rejettent des polluants qui affectent tous les aspects de l'environnement. L'environnement est globalement classifié par les écosystèmes des eaux, de la terre et de l'air. Pour l'ensemble des types d'usines (mécanique ou chimique), la pollution atmosphérique provient surtout des bouilloires industrielles utilisées pour générer de la vapeur d'eau. Ces bouilloires fonctionnent aux hydrocarbures (gaz naturel, mazout, etc.) et produisent les polluants associés aux combustions de ceux-ci notamment des oxydes d'azote (NO_x), des oxydes de carbone (CO_x), des oxydes de soufre (SO_x) et des particules en suspensions inférieures à 10 μm de diamètre. (PM_{10}) [23]. Les usines à mise en pâte chimique rejettent aussi des matières odorantes soufrées telles que le sulfure d'hydrogène (H_2S), le méthyl mercaptan ($\text{CH}_3\text{-SH}$), le sulfure de diméthyl ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) et le Disulfure de diméthyl ($\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$) [16]. Le seuil de détection de l'humain de ces 4 constituants principaux s'approche de 1 partie par milliards (ppb) pour le sulfure de diméthyl jusqu'à 16 pour le Disulfure de diméthyl [21]. Ainsi, les impacts environnementaux aériens seront surtout au niveau des gaz à effets de serre et des retombées sous forme de pluies acides des composés soufrés.

La pollution terrestre est souvent le résultat de déversements accidentels de produits chimiques ou de l'enfouissement des boues provenant de procédés industriels, dont le traitement des eaux. Les déversements de produits chimiques sont de plus en plus rares et ne constituent pas la source primaire de pollution terrestre. Les boues de traitement des eaux contiennent tous les polluants déjà mentionnés dans la section 1.1 de ce travail. Les usines disposent de ces boues en brûlant une partie de

celles-ci dans des fournaies mais leur faible valeur calorifique ainsi que leur teneur en eau en limite l'utilisation [16]. L'enfouissement est donc le dernier recours disponible pour les entreprises. Le principal impact de l'enfouissement est la lixiviation des contaminants et leur percolation dans le sol. Ils peuvent ainsi contaminer la nappe phréatique et être assimilés par la faune, la végétation et les humains. Une étude [24] a démontré des changements sérieux de chimie lorsqu'ils ont irrigué un sol du nord de l'Arizona avec des effluents papetiers. Il faut savoir que, généralement, l'enfouissement est interdit dans les marécages, les plaines inondables, les zones de pergélisol et autres environnements critiques [16]. Les lieux choisis comme sites potentiels seront protégés par des membranes adéquates afin d'éviter la lixiviation.

La pollution de l'eau est la plus grosse source d'impacts environnementaux des industries de pâtes et papiers et elle fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs auteurs ont rapporté les effets toxiques des effluents papetiers [25] sur des poissons et des conséquences telles que des stress respiratoires [26], des effets toxiques et mutagènes [27], des dommages au foie, des effets génotoxiques [28], des effets létaux et des modifications des oxygénases à fonction mixte (OFM) [29]. Le haut taux de dioxyde de carbone de certains effluents a aussi démontré un potentiel comme sources de détresse et de toxicité des truites arc-en-ciel [30]. Des effets nocifs sur le plancton [31] et autres micro-organismes aquatiques [32] ont aussi été mis en évidence. Toutefois, il existe plusieurs résultats d'études contradictoires. Kovacs et al. [33] ne rapporte aucune augmentation de l'activité OFM due à la présence d'effluent papetier. D'surney et al. [34] ainsi que Felder et al. [35] n'indiquent aucun effet négatif dans les sédiments et dans le biote de la rivière. Une étude de Stepanova et al. [36] rapporte qu'il n'y a aucun lien de cause à effet entre la présence d'effluent papetier et de produits mutagènes. Une étude mentionne même que la présence d'une forte

concentration de coliformes [37] à être rectifié est non problématique tant et aussi longtemps que des pathogènes ne sont pas présents [38].

Il est donc évident que le degré d'impacts environnementaux doit être traité au cas par cas. Une étude sur les impacts d'un effluent papetier à un écosystème de l'Inde semble être très peu représentative des impacts sur l'écosystème de l'Arizona. Les lecteurs de ses études devront être particulièrement attentifs lors de l'interprétation des résultats et devront comparer l'écosystème de l'étude pour avoir une idée de son potentiel d'application. Dans le même ordre d'idée, il ne faut pas prendre systématiquement les résultats qui ne relèvent aucun impact comme une justification au déversement d'effluents dans les rivières, mais bien comme une motivation à la recherche spécifique de l'écosystème entourant chaque usine. Les analyses environnementales donnent une idée des risques associés, il est important d'en être conscient avant de prendre une décision finale.

CHAPITRE II

TECHNOLOGIES ET TECHNIQUES DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS

Dans le but de contrer les effets négatifs des effluents, différentes méthodes de traitement ont été développées au fur et à mesure où la demande s'est fait sentir. Le resserrement des normes et la diminution des polluants « tolérés » faits en sorte que le domaine est toujours en progression. Dans ce chapitre, nous nous attarderons à présenter sommairement les différentes technologies ainsi que leurs performances spécifiques d'enlèvement des contaminants.

Les technologies de traitement des effluents sont classées selon deux grandes familles : les traitements physicochimiques et les traitements biologiques et/ou fongiques. Dans le but de respecter les normes imposées à l'industrie des pâtes et papiers, tout excès d'eau ou rejet acheminé vers le cours d'eau récepteur passe obligatoirement par un traitement primaire, secondaire et parfois même, tertiaire. Les traitements physicochimiques permettant d'éliminer les SS sont classés par l'industrie comme étant primaires et les traitements biologiques, imitant les procédés de purification de la nature, comme étant secondaires. Les traitements tertiaires sont envisagés pour corriger des caractéristiques précises d'un effluent qui ne serait pas

conforme aux normes en vigueur. Il peut s'agir de procédés complexes par membranes ou d'une simple tour de dégazage à air dissous.

2.1 Les procédés physicochimiques

Par définition, les traitements physicochimiques sont des approches qui se basent sur des caractéristiques physiques et/ou chimiques des matières à extraire pour les séparer de l'effluent. Dans l'industrie, les procédés physicochimiques servent à l'enlèvement des solides en suspensions, des particules colloïdales, des matières flottantes, de la couleur et de composés toxiques. Les méthodes les plus communes sont la sédimentation, la flottation, l'adsorption, l'oxydation chimique et les procédés membranaires.

2.1.1 Sédimentation

La sédimentation repose sur la différence entre la densité des matières à enlever et celle du fluide. Sous l'effet de la gravité, les solides plus denses que le fluide se déposent au fond d'un réservoir. L'eau clarifiée est récupérée au-dessus du réservoir et les boues au bas de celui-ci. La figure 2.1 présente un clarificateur type utilisé dans l'industrie papetière. Dans le domaine, les clarificateurs sont considérés comme des traitements primaires et plusieurs études rapportent des efficacités d'enlèvement des solides en suspensions de 70 à 80 % [39].

Comme le procédé est basé sur la densité et la taille des particules solides, certains polyélectrolytes sont ajoutés à cette opération. En effet, les particules plus fines ou trop légères peuvent être agglomérées pour former un agglomérat plus dense, plus gros, qui se prête mieux à la sédimentation. L'ajout d'un polymère augmente sensiblement l'efficacité du processus et permet aussi l'enlèvement de la DBO, DCO,

des résidus de lignine, des MDC, de la couleur et des AOX. À titre d'exemple, Lengyel et al. [40] ont utilisé une combinaison de sel d'alun, d'une microparticule (bentonite) et d'un polyacrylamide (PAMC) pour obtenir des efficacités de 95 à 100 % des SS, de 8-75 % de la DCO, de 10 à 27 % de la DBO et de 30 à 35 % des résidus de lignine. Une autre étude [41] utilisant un oxyde de magnésium, de la glaise et du phosphate de potassium a rapporté un enlèvement de 90 % des MDC et de 60 % de la couleur.

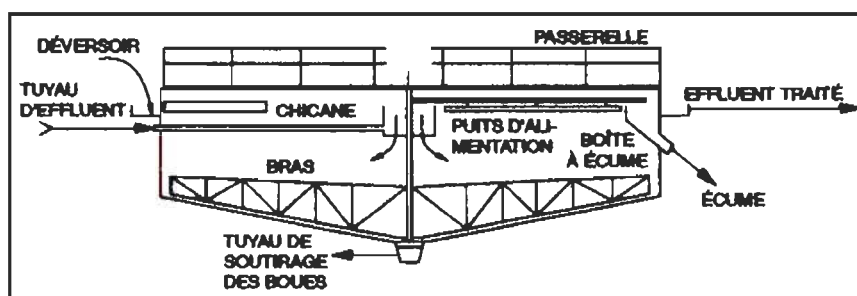


Figure 2.1 Clarificateur simple à alimentation centrale [54].

Les désavantages majeurs de cette technique sont l'ajout de polymère et le temps de séjour élevé de l'effluent. Un ajout de polymère constitue une dépense d'argent constante et nécessite un bon ajustement du dosage afin de laisser un résiduel de polymères libres minimal dans l'effluent. De plus, à moins d'une réorientation ou d'un ajustement de l'industrie chimique, l'augmentation du prix du pétrole qui influence à la hausse le prix des polyélectrolytes rendra à long terme leur ajout de moins en moins rentable. Le temps de séjour élevé quant à lui, impose l'utilisation d'équipement de gros volume qui ne sont pas toujours facilement implantable dans des zones restreintes.

2.1.2 Flottation

Le procédé de flottation était utilisé à l'origine pour séparer le minéral du minerai broyé dans l'industrie minière. Tout comme le procédé de sédimentation, le procédé de flottation est fondé sur la différence de densité des particules solides et du fluide. Il existe 2 variantes principales à la flottation dans le domaine des pâtes et papiers, la flottation à air dissous et la flottation sur colonne.

2.1.2.1 Flottation à air dissous

Dans la flottation à air dissous (FAD), on utilise des bulles d'air ou de gaz afin de diminuer la densité apparente des particules. Plus on accroche de bulles, plus sa densité apparente diminue, jusqu'à être inférieure à la densité du fluide. Cette densité apparente plus faible de la particule rend donc possible sa flottaison à la surface du fluide. Les agents tensioactifs, habituellement ajoutés à l'effluent, ont pour but de stabiliser les bulles d'air et leur accrochement aux particules (agent d'aide à la flottation). Des systèmes de polyélectrolytes classiques (microparticule, flocculant, etc.) représentent aussi une possibilité d'ajout. Toutefois, les quantités ajoutées sont moins importantes que la sédimentation et peuvent constituer, à court terme, une solution de rechange pour le nettoyage d'effluents.

Dans un premier temps, l'effluent à nettoyer est saturé en air. Cette opération de saturation s'effectue sous pression (conventionnelle ou hydrostatique) car la quantité d'air dissous y est directement proportionnelle. Dans un deuxième temps, l'effluent saturé en air est acheminé vers une zone à plus faible pression (habituellement atmosphérique) où l'air se détend, créant ainsi les bulles. Les bulles se retrouvent donc accrochées aux contaminants pour terminer leur course au-dessus du réservoir constituant ainsi la mousse. Finalement, un écumeur mécanique (râteau,

convoyeur à courroie, etc.) ou un déversoir sépare la mousse de l'effluent clarifié. La figure 2.2a présente une cellule de flottation moderne exploitant la pression hydrostatique et la figure 2.2b illustre une cellule plus conventionnelle.

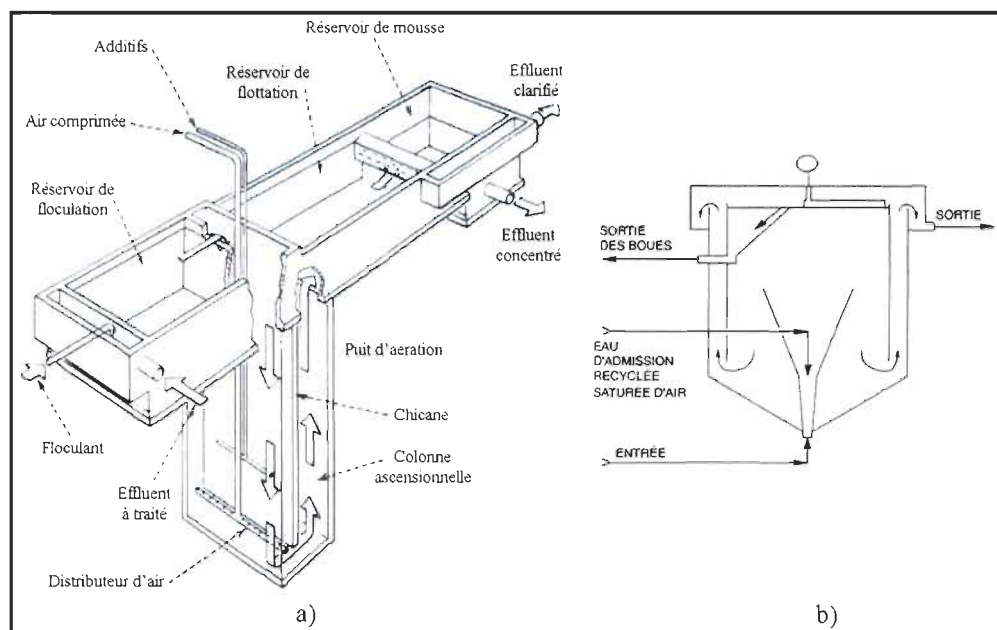


Figure 2.2 Cellules de flottation : a) Hydrostatique, b) Conventionnelle [16].

La flottation à air dissous, habituellement utilisé dans le traitement des effluents, est non-sélective envers le caractère hydrophobe ou hydrophile des contaminants. En effet, ce type de flottation entraîne les deux types de particules par de très fines bulles d'air obtenu par la dépressurisation d'oxygène dissous dans l'effluent. La taille des bulles d'air en FAD est de l'ordre 0,1 mm et moins. Lorsque les particules sont très petites, on utilise la même stratégie qu'en sédimentation, on ajoute des polyélectrolytes afin d'entraîner leur floculation. Cette floculation peut même emprisonner de l'air et favoriser la flottation de l'agglomérat.

Les procédés de flottation FAD sont surtout utilisés dans la séparation de solides en suspension. Une étude de Gubelt et al. [42] a obtenu une efficacité d'enlèvement des SS d'un effluent papetier variant entre 65 et 95 %. Afin d'améliorer l'efficacité d'enlèvement de ceux-ci, certains FAD opèrent en conditions basiques tandis que d'autres en conditions acides. En utilisant un système composé d'une microparticule (bentonite) et d'un flocculant (polyacrylamide anionique), Ben et al [43] rapportent des efficacités d'enlèvements des SS de l'ordre de 98 % pour un FAD en conditions alcalines et de l'ordre de 85 % pour un FAD en conditions acides. De plus, les auteurs [43] ont fait la comparaison entre l'opération d'une cellule FAD avec et sans système polymérique de floculation. Ils rapportent une efficacité d'enlèvement des SS de l'ordre de 90 à 98 % avec le système tandis que l'opération sans le système de floculation donne environ 80 %. Toujours selon Ben et al. [43], l'efficacité d'enlèvement de la DCO est très négligeable et se limite aux particules dissoutes ou colloïdales qui précipitent ou coagulent en fonction des conditions de pH (alcaline ou acide). Dans une étude d'un domaine différent, Zouboulis et al. [44] rapporte 99 % d'efficacité d'enlèvement de l'acide humique dans un effluent de lixiviation de site d'enfouissement. En ajoutant un tensioactif approprié, ils rapportent donc une forte réduction de la DBO ainsi que la DCO.

Cette méthode s'avère très efficace pour l'enlèvement des solides en suspension. Cependant, l'efficacité d'enlèvement de la DCO par flottation à air dissous n'est peu ou pas démontrée. Même avec l'ajout de polymères qui ont le potentiel de convertir les matières dissoutes en matières colloïdales ou en suspension, la FAD donne que de très faibles résultats.

2.1.2.2 Flottation sur colonne

La flottation sur colonne, avec l'aide ou non d'agents tensioactifs, enlève sélectivement les matières hydrophobes de l'effluent tout en minimisant la perte de matière hydrophile (fibres, fines, etc.). La perte minimale de matières hydrophiles représente la principale évolution par rapport à la flottation à air dissous. Le principe de fonctionnement est le même que la flottation à air dissous sauf qu'ici la forme de la cellule change. En effet, tel qu'illustré à la figure 2.3 [45], une colonne de flottation possède un fort rapport hauteur diamètre qui lui confère un long temps de contact entre l'air et les matières à extraire. Une douche d'eau est aussi ajoutée au haut de la colonne afin de réduire au minimum l'entraînement des fibres longues dans la mousse. Typiquement, la flottation sur colonne enlève les particules hydrophobes de taille supérieure de 5 à 10 μm avec des bulles d'un diamètre de 0,5 à 1 mm.

Sans ajout de produits chimiques Ricard et al. [46] rapportent une efficacité d'enlèvement d'encre de 50% ainsi qu'une réduction de 73% des matières extractibles pour des eaux blanches de papiers journal. Toujours selon l'étude de Ricard et al. [46], ils mentionnent des taux d'enlèvements de matières inorganiques (cendres) et d'extractible d'environ 70% et de 50% d'encre pour une eau blanche provenant d'un mélange de pâte désencrée et de TMP. Toutefois, l'étude évoque une problématique de taille, le volume de colonne nécessaire pour traiter l'ensemble des eaux d'une machine à papier. En augmentant la consistance de l'eau blanche, ils arrivent à faire le bon compromis en terme de taille et d'efficacité pour une consistance de 1%. Ce qui représente une consistance de 2 à 3 fois supérieure aux eaux blanches dans la fosse sous toile d'une machine à papier type [46].

Dans un tout autre ordre d'idée, Ricard et Dorris [47,48] ont aussi utilisé la flottation sur colonne, mais cette fois avec comme but d'éliminer les fines contaminées. Lors de la recirculation des eaux dans le procédé papetier, les fibres,

mais surtout les fines, due à leur forte surface spécifique, se contaminent avec différents contaminants hydrophobes. Les fines hydrophobes sont responsables pour bon nombre de problèmes de qualité du papier qui repose essentiellement sur les interactions hydrophiles des fibres entre elles. Bien que ces études rapportent avec succès l'enlèvement des fines contaminées, celle-ci représente de la matière première et leur élimination, une perte économique.

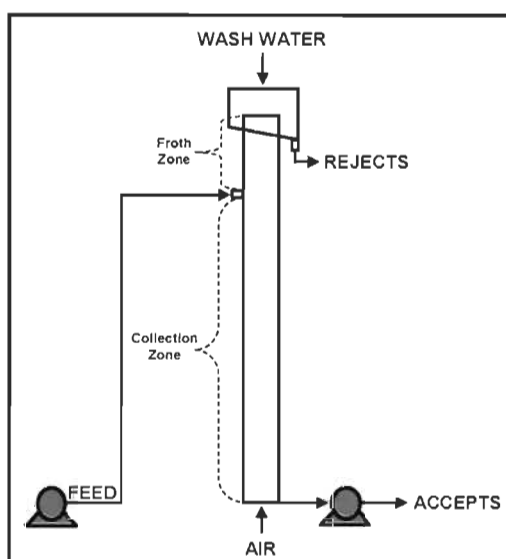


Figure 2.3 Colonne de flottation [45].

2.1.3 Adsorption

L'adsorption est un procédé qui utilise les caractéristiques de surface d'un matériau solide (support) afin de fixer les contaminants. On sous-entend ici par caractéristiques le caractère hydrophile ou hydrophobe ainsi que la charge, anionique ou cationique, de surface. Ces caractéristiques de surface peuvent être intrinsèques ou artificiellement créées par l'ajout en surface d'agents tensioactifs, de polyélectrolytes chargés ou de longues chaînes carbonées. Il est évident que les supports solides doivent posséder une surface spécifique élevée (surface par unité de masse de

substance) afin de permettre l'enlèvement d'un maximum de contaminants. Les contaminants ainsi fixés ne sont plus disponibles comme polluant et peuvent être éliminés par la séparation des supports de l'effluent à l'aide de méthodes classiques de séparation (sédimentation, filtration, etc.). Contrairement, à la flottation et à la sédimentation, l'adsorption ne repose pas sur un ajout direct de polymère mais bien sur des supports solides modifiés qui sont, selon les cas spécifiques, réutilisables [49].

En adsorption, différents matériaux sont considérés comme de bons candidats : zéolite, silice colloïdale, alumine, fer, cuivre, etc. Ils sont considérés grâce à leur résistance à la corrosion, à la température, leur coût d'achat et leurs caractéristiques de surface. Comme ces oxydes métalliques sont naturellement chargés négativement et qu'une importante fraction des MDC est aussi chargée négativement, une modification préalable du support est requise afin de rendre leur surface positive. Une modification sera aussi nécessaire afin d'extirper la fraction hydrophobe des MDC.

L'utilisation de cette technologie en pâtes et papiers est très peu répandue, mais les essais préliminaires de plusieurs auteurs indiquent une efficacité d'environ 90 % pour l'enlèvement de la couleur, de la DCO et des AOX d'un effluent de pâte blanchie par l'utilisation de charbon activé [50]. Pour l'élimination de l'acide humique dans l'eau, une étude de Kim et Walker [51] rapporte avec succès l'utilisation d'un prétraitement de particules d'oxydes de fer à l'aide d'un polymère positif, le chlorure de polydiallyldiméthylammonium (p-DADMAC). Les travaux de Bob et Walker [52] relatent aussi un succès d'enlèvement avec des particules de carbonate de calcium et du polyacrylamide cationique (PAMC) comme modificateur. L'ensemble des études traitant de l'acide humique est intéressant dans notre situation car ses groupements fonctionnels (acide carboxylique, alcool) et sa structure chimique (cycle à 6 carbones, chaînes carbonées) sont très similaire au PGA, un constituant

majeur des MDC. La molécule d'acide humique selon le modèle de Stevenson [53] est présentée à la figure 2.4.

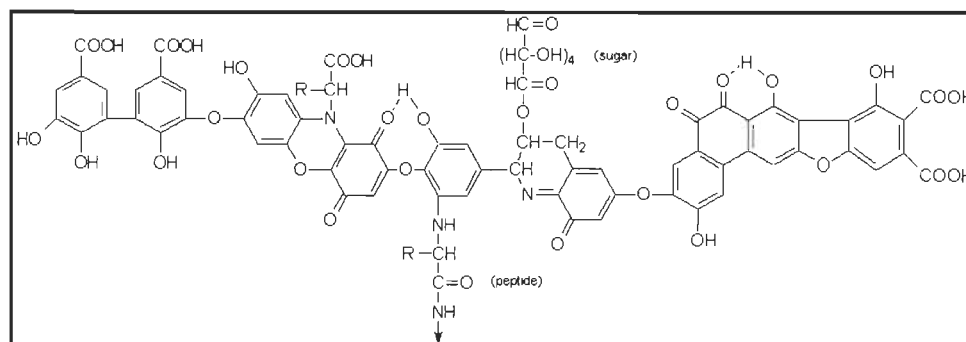


Figure 2.4 Acide humique selon le modèle de Stevenson [53].

2.1.4 Oxydation chimique

L'oxydation chimique est une méthode de traitement des eaux surtout utilisée pour des problèmes de couleur, d'odeur, de goût, de matières organiques indésirables (DCO), de soufre total réduit (TRS) et autres micro-organismes. Les oxydants couramment utilisés sont le chlore, l'ozone, le bioxyde de chlore, le permanganate de potassium, le peroxyde d'hydrogène ainsi que la famille des chloramines [54]. Selon Freire et al. [55], l'oxydation à l'ozone d'un effluent papetier réduit de 12 % le COT, de 70 % les phénols et de 35 % de la couleur. Des études de Korhonen et Tuhkanen [56] ainsi que Korhonen et al. [57] rapportent une réduction de 65 % de la DCO, une diminution de 90 % de la concentration d'un séquestrant, l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA) et une baisse de 90 % des acides résiniques. Afin d'augmenter l'efficacité de l'oxydation, on soumet l'effluent à un rayon ultraviolet en lui ajoutant des oxydes de titane ou de zinc afin d'en augmenter l'intensité. Cette alternative se nomme oxydation photocatalytique ou photo chimique. L'oxydation, catalysée ou non, requiert l'ajout d'oxydants puissants à l'effluent qui ne sont pas bon marché à

l'achat. De plus, le coût des installations, les précautions supplémentaires à prendre vis-à-vis les déversements liquides ou gazeux et la manipulation critique par les employés n'en font pas un procédé facilement applicable. Ce genre de système est installé en guise de traitement tertiaire dans le but de corriger un paramètre hors-norme bien précis.

2.1.5 Procédé membranaire

Les procédés membranaires sont basés sur le principe de la diffusion afin de permettre à un solvant de passer au travers une membrane pour en séparer une substance dissoute ou en suspension de la solution initiale. Dépendamment de la taille des pores de la membrane, on peut enlever du sable, des bactéries, des matières colloïdales, des virus, des matières organiques dissoutes et même des sels. La grande flexibilité et sélectivité sont responsables de l'évolution de cette technologie.

Considérons deux réservoirs côte à côte séparés par une membrane semi-perméable dont un contient de l'eau pure et l'autre de l'eau salée tel qu'illustré à la figure 2.5a. La différence de concentration entre les deux réservoirs fait en sorte que l'eau pure a tendance à passer du côté du réservoir le plus concentré afin de rétablir l'équilibre osmotique entre les deux (figure 2.5b). La force qui gouverne ce mouvement est la pression osmotique. Dans la filtration membranaire, on veut normalement faire passer le solvant du plus concentré au plus dilué (filtrat). Dans le but d'assister à ce phénomène, on devra alors appliquer une pression équivalente ou supérieure à la pression osmotique (figure 2.5c). La force motrice des procédés de séparation est donc la pression appliquée par le courant d'alimentation et constitue un des principaux coûts d'exploitation (pompage).

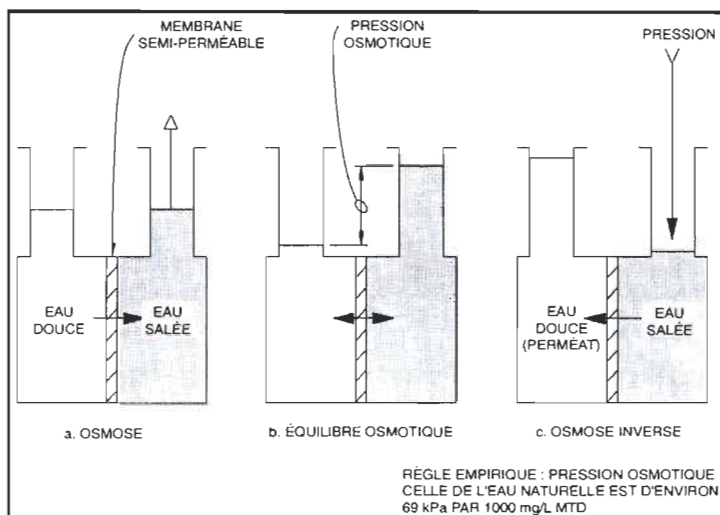


Figure 2.5 Phénomène d'osmose inverse [54].

Les membranes sont classifiées par ordre décroissant de leur taille de pores selon les catégories suivantes : microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI). La relation entre l'échelle de taille des pores en microns, les poids moléculaires approximatifs de polymère passant dans les pores, les substances enlevées et le procédé membranaire conjugué est présentée à la figure 2.6.

Dans le cas des effluents de pâtes et papiers, on relate l'utilisation de l'ultrafiltration, de la nanofiltration et de l'osmose inverse. Une étude de DePinho et al. [58] rapporte une efficacité d'enlèvement de 54 % du COT, 88 % de la couleur et 100 % des solides en suspensions pour un procédé par ultrafiltration. Toujours pour un procédé d'ultrafiltration, Nuortila-Jokinen et al. [59] ainsi que Elefsiniotis et al. [60] mentionnent plutôt des efficacités d'élimination de 8 à 52 % de la DCO, de 10 à 37 % du COT, de 50 à 85 % de la couleur et de 3 à 37 % des MDC. En 1997, une papetière de Finlande fit l'installation d'un traitement par membrane d'ultrafiltration et peu de temps après la mise en marche du système, des problèmes de colmatage des

membranes par les fibres furent rencontrés [61]. Une étude de Raycheba [62] a démontré que, pour un procédé similaire, des problèmes opérationnels comme la formation de tartre, le pompage dispendieux, la formation de gel organique et le nettoyage difficile seront éprouvés. Le colmatage est le principal frein à l'application de cette technologie en pâtes et papiers.

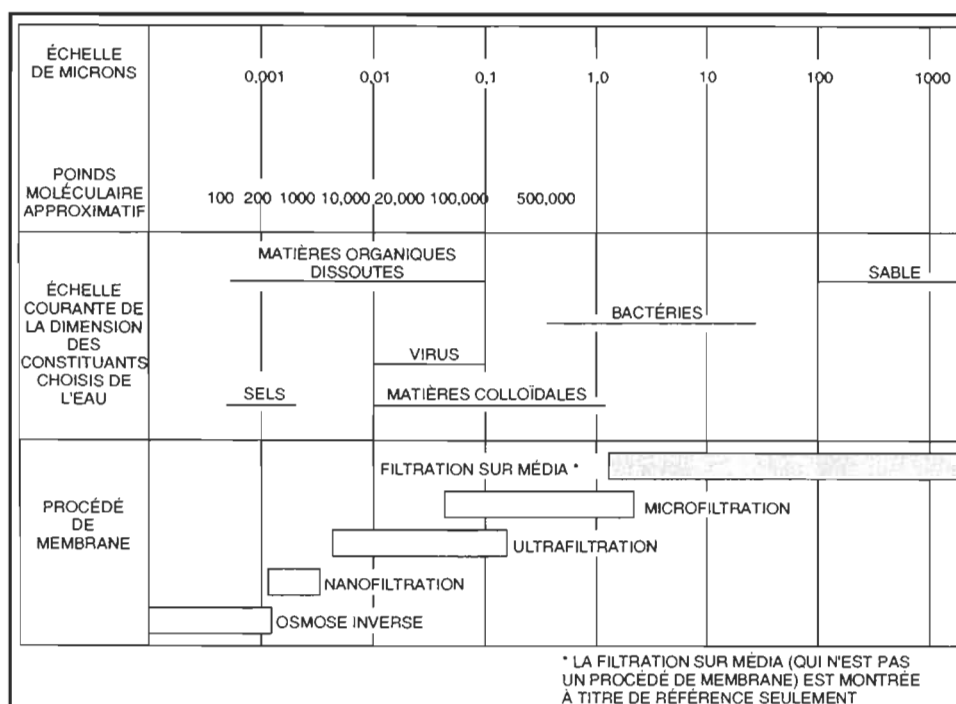


Figure 2.6 Application générale des procédés membranaires [54].

Malgré ces problèmes opérationnels connus pour l'ultrafiltration, certains auteurs ont tout de même tenté l'utilisation de membrane de nanofiltration et d'osmose inverse afin d'augmenter l'efficacité d'élimination. Nuortila-Jokinen et al. [59] ont utilisé la nanofiltration pour obtenir une efficacité de d'enlèvement de la DCO de 47 à 75 %. Avec l'aide de l'osmose inverse, Dube et al. [63] ont obtenu une efficacité d'enlèvement de 88 % de la DBO et de 89 % de la DCO. L'augmentation

d'efficacité vient toutefois avec une accentuation des problèmes, déjà majeurs, rencontrés avec les procédés d'ultrafiltration. L'application de procédé membranaire s'effectuera surtout comme étape de polissage dans un système intégré ou à titre de traitement tertiaire.

2.2 Traitements biologiques

Les traitements biologiques font intervenir des phénomènes biologiques de dégradation des déchets qui se retrouvent naturellement dans l'environnement. Les procédés offrent donc des conditions qui favorisent et maintiennent la croissance des micro-organismes qui s'alimentent des matières organiques des effluents. Ainsi, les micro-organismes transforment, à des taux accélérés par rapport au taux naturel, les polluants en substances organiques moins nuisibles pour le cours d'eau récepteur. Ils produisent donc un effluent clarifié et des boues solides contenant les micro-organismes morts et autres résidus solides. Les traitements biologiques utilisés dans l'industrie papetière peuvent se répartir en trois classes : aérobique, anaérobique et enzymatique.

2.2.1 Aérobique

Les traitements biologiques aérobiques se basent sur des micro-organismes qui consomment de l'oxygène afin de transformer les déchets organiques de l'effluent en deux sous-produits ultimes, le dioxyde de carbone et l'eau. Dans l'application de ce principe, les différentes technologies aérobiques doivent fournir une aération et un mélange suffisant afin de prévenir des conditions anaérobiques mortelles pour les micro-organismes. En fonction des contaminants présents dans l'effluent, chaque méthode de traitement maintient une population viable de micro-organismes

spécialement adaptés. Il est parfois même nécessaire d'ajouter des nutriments contenant de l'azote et du phosphore pour maintenir les micro-organismes dans des conditions idéales de survie. Comme la croissance des micro-organismes favorables est fortement ralentie à des températures supérieures à 30°C, on doit refroidir les effluents qui sont habituellement aux environs de 50°C [64]. Les traitements biologiques aérobiques les plus communs sont les lagons et les boues activées.

2.2.1.1 Lagon

Les lagons sont de très grands réservoirs extérieurs qui utilisent des aérateurs ou diffuseurs mécaniques afin de solubiliser de grandes quantités d'oxygène dans l'effluent. Les bassins sont dimensionnés de façon à obtenir un temps de rétention de l'effluent de 3 à 5 jours et le haut taux de mélange permet une profondeur jusqu'à 7,5 m [16]. Typiquement, on considère 80 000 m² de surface par millions de gallons par jour [16]. Le haut taux d'oxygène favorise une activité biologique élevée et l'effluent final de ce genre de traitement contient un minimum de 0,5 ppm d'oxygène [16]. Lorsque l'espace est disponible, les lagons sont préférés à beaucoup de traitement biologique car ils sont relativement tolérants aux variations de charges polluantes, traitent de grands volumes d'effluents et produisent des boues solides de faible densité biologique. Des études rapportent que les lagons sont efficaces pour l'enlèvement de 65 % des AOX [65], de 67 % de l'ammoniaque [66], de 30 à 40 % de la DCO [67], de 50 à 75 % de la DBO et de 10 à 50 % des composés phénoliques chlorés [68].

2.2.1.2 Boue activée

Le traitement d'effluents par boues activées est le traitement privilégié lorsque l'on veut un haut taux de décomposition biologique ou lorsque l'espace nécessaire à l'installation d'un lagon n'est pas disponible. Le principe d'opération est présenté à la figure 2.7. L'effluent à traiter est acheminé vers un premier clarificateur où l'on procède à l'ajustement du pH. Cet effluent ajusté est ensuite continuellement alimenté, avec de l'air et des nutriments (azote, phosphore) vers le bassin d'aération où les micro-organismes transforment la DCO en boues. Ce réservoir est habituellement conçu pour avoir un temps de rétention de l'effluent de 3 à 8 heures [16]. Les boues et les liquides résiduels sont ensuite amenés vers un clarificateur secondaire où l'on sépare le liquide et les boues. Une partie de ces boues est réacheminée vers le bassin d'aération et l'autre partie vers les sites d'enfouissements.

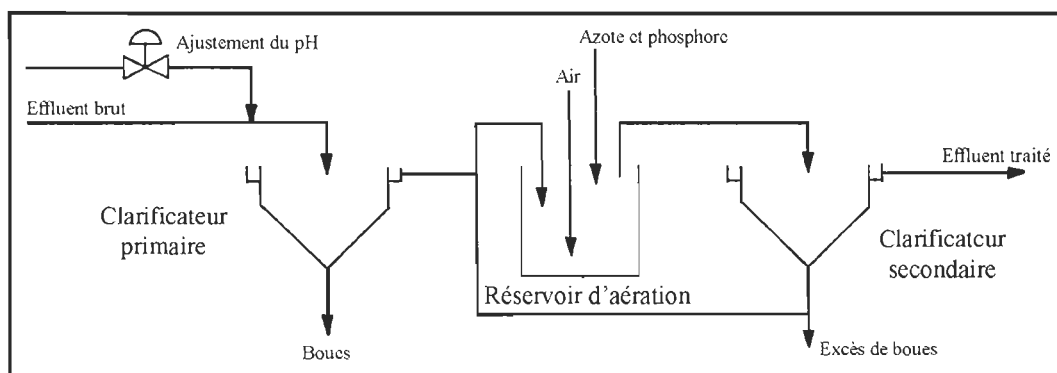


Figure 2.7 Schéma opérationnel d'un traitement par boues activées [16].

En comparaison avec un lagon, le traitement par boues activées est très sensible aux variations de charges polluantes et demande un contrôle rigoureux du pH de l'effluent. De plus, la demande en nutriment est supérieure et des agents de floculations sont habituellement nécessaires dans les deux clarificateurs. Le procédé

doit être sans cesse alimenté en effluent afin de soutenir la survie des micro-organismes. L'efficacité d'élimination des polluants des traitements par boues activées est légèrement supérieure aux lagons. Junna et Ruonala [68] rapportent des diminutions de 90 % de la DBO, de 70 % de la DCO, de 60-95 % des composés phénoliques divers et de 40 à 60 % des AOX.

2.2.2 Anaérobique

Dans le procédé anaérobique, l'oxygène dissous (moléculaire) n'est pas ou peu présent. En cette absence d'oxygène moléculaire, les micro-organismes anaérobiques deviennent dominants. Ces micro-organismes consomment toutefois l'oxygène lié chimiquement pour fabriquer des produits de décomposition anaérobique, le méthane et du sulfure d'hydrogène (H_2S). Les traitements anaérobiques sont considérés comme étant plus adaptés aux effluents organiques très chargés. Toutefois, l'étude de Rintala et Puhakka [19] mentionne que ce procédé n'est pas efficace pour toutes les situations et identifie certains inhibiteurs de méthanolyse. Ces inhibiteurs sont : les acides résiniques, les acides gras, les composés organiques soufrés, les tannins, l'ammoniaque, les terpènes et les composés chlorés. La liste des inhibiteurs est presque identique à la composition de l'eau blanche et de la plupart des effluents. Une augmentation de température de 55 à 70°C fait même chuter l'élimination de la DCO de 75 à 55 % [69]. Or, plusieurs études rapportent tout de même des efficacités de traitement de 48 à 80 % pour la DCO et de 87 à 96 % de la DBO biodégradable [70], de 99 % des sulfites et de 90 % du méthanol [71] et de 50 % de la couleur [72]. Les résultats contradictoires de toutes ces études montrent bien la dépendance de ce processus de traitement aux conditions spécifiques de l'effluent.

2.2.3 Enzymatique

Les traitements enzymatiques puisent leur action de traitement de différents champignons qui s'attaquent à des contaminants bien spécifiques de l'effluent. Par exemple, il est bien connu que le champignon *Penicillium sp* s'attaque particulièrement bien aux matières constitutives du bois. En fait, tous les champignons des familles *Penicillium* et *Aspergillus* produisent une enzyme, la lipase, qui dégrade les lipides et autres extractibles du bois. Ils ont été appliqués avec succès afin de réduire la quantité de résine présente dans les copeaux de bois et ainsi limiter la libération des contaminants à l'étape de mise en pâte [73]. Une étude de Thornton [74] démontre le potentiel de la pectinase comme agent de dégradation des MDC de l'eau blanche tandis qu'une étude de Cai et al. [75] le confirme avec l'utilisation de *Trametes versicolor*. Selon Choudhury et al. [76], l'utilisation de *Pleurotus ostreatus* donne une diminution de la teneur en lignine, en DBO, en DCO et en couleur de 77 %, 76,8 %, 60 % et 80 % respectivement. Malgré de bons rendements de dégradation des contaminants, les procédés enzymatiques possèdent un désavantage majeur, la température. La plupart des champignons sont adaptés à une température de 35°C tandis que la température de l'eau blanche oscille entre 50 et 80°C [77]. Les champignons devront donc être spécialement adaptés à cette température avant que toute implantation industrielle soit possible.

2.3 Discussion des procédés de traitement

La présentation des différentes possibilités de procédé de traitement de ce chapitre a permis de mettre en lumière les capacités et limitations de chacun. Des procédés physico-chimiques présentés, la sédimentation et l'oxydation chimique sont efficaces mais non adaptés à l'enlèvement des matières dissoutes et colloïdales. En effet, la sédimentation requiert de grands temps de rétention, d'où une forte taille

physique d'équipement, d'où des difficultés accrues d'implantation. L'oxydation chimique, quant à elle, requiert l'ajout d'un oxydant puissant plutôt néfaste pour l'environnement en cas de déversement et dispendieux. Les procédés membranaires sont efficaces pour l'enlèvement des polluants, facilement adaptables en fonction de la taille de pore de la membrane et requièrent peu d'espace. Ils possèdent toutefois des problèmes de taille, une faible durée de vie due au colmatage des membranes ainsi que des coûts de remplacement et d'opération élevés. La flottation s'avère très utile pour débarrasser l'effluent des solides en suspensions et requiert moins d'espace que la sédimentation. Or, son efficacité d'enlèvement de la DCO n'a pas encore été clairement démontrée et ce, même avec l'ajout de produits chimiques (polymères).

Les procédés biologiques aérobiques (lagon et boue activée), anaérobiques ou enzymatiques offrent des efficacités d'enlèvement intéressantes mais requièrent des conditions particulières d'opérations. La présence de substances inhibitrices (anaérobique), la température trop élevée des effluents (enzymatique), la sensibilité aux charges de polluantes (aérobique par boues activées) et les grands espaces requis (aérobique par lagons) sont autant de désavantages qui freinent l'application de ces technologies pour le traitement d'eaux de procédés papetiers.

De tous les procédés de traitement secondaire cités, l'adsorption semble avoir le meilleur potentiel d'application et d'innovation aux eaux blanches. En effet, la sélectivité du procédé face aux contaminants à enlever, le potentiel de réutilisation des supports et son implantation ponctuelle en usine constituent des avantages certains. Cependant, une trop grande possibilité ou flexibilité peut s'avérer être un désavantage car elle nécessite une adaptation précise des supports en fonction des molécules cibles à éliminer, donc de la recherche. Un autre aspect réside dans la complexité chimique des MDC et la compétitivité relative pour les sites d'adsorption disponible. En effet, il faudra tenir compte de la diffusion de chaque espèce chimique en présence lors du choix final du support. Tout ça en tenant pour compte qu'il n'y a

pas que les MDC qui compétitionneront pour les sites, il y a aussi les métaux. Les métaux sont très mobile et se retrouvent en grande quantité dans les eaux blanches et constituent une source d'interférences non négligeable. Même si l'application industrielle de processus d'adsorption est assez courante dans de nombreux domaines tels que l'industrie pharmaceutique, biotechnologique et pétrochimique, son application en pâtes et papiers est pratiquement inexistante.

Bien que certains des procédés présentés dans ce chapitre servent actuellement aux traitements des effluents plus qu'au traitement des eaux blanches, ils nous donnent une bonne idée des avantages et inconvénients de chacun ainsi que de leur capacité d'adaptation. Beaucoup de défis restent à résoudre avant de penser pouvoir offrir une alternative viable à l'industrie et une partie d'entre eux constitue l'objet de cette thèse.

CHAPITRE III

OBJECTIFS ET REVUE DE LITTÉRATURE

Tel que mentionné à la section 2.1.3, l'adsorption propose une grande capacité d'adaptation à divers contaminants mais requiert un support modifié en conséquence. Dans un effort de développer cette technologie, l'aspect conception d'un matériau adéquat est essentiel et fait l'objet d'une partie de ce travail. Un support adéquat n'est pas l'unique limitation à cette technologie, il y a aussi tout l'enjeu de la méthode de contact, autre section de ce travail. Dans ce chapitre, nous énoncerons les objectifs de ce projet et les revues de littératures correspondantes.

3.1 Objectifs

L'objectif principal de notre groupe de recherche consiste à développer un procédé économique d'extraction des contaminants des eaux de procédés des usines papetières. Nous proposons de mettre au point une technologie novatrice de traitement qui permettra d'éliminer certains contaminants des eaux de procédés des

usines papetières par adsorption sur des particules solides dans un réacteur à lit fluidisé. Afin d'atteindre cet objectif, nous avons redéfini les sous objectifs suivants :

- Synthétiser un support solide capable d'adsorber des contaminants spécifiques par modification de sa surface;
- Concevoir un réacteur à lit fluidisé en laboratoire et étudier les paramètres d'opération et démontrer sa faisabilité technique en présence de solides en suspensions.

Le reste du chapitre énonce les différentes publications sur le sujet et définit notre niveau de connaissance sur les deux objectifs mentionnés précédemment. Il constitue notre développement pour arriver au choix final de l'adsorption dans un lit fluidisé.

3.2 Support adsorbant

Tel qu'exposé à la section concernant l'adsorption (2.1.3), différents matériaux sont considérés comme de bons candidats : zéolite, silice colloïdale, verre, alumine, fer, cuivre, etc. Appartenant à la grande famille des oxydes métalliques, leurs surfaces sont naturellement chargées négativement. Or, comme une importante fraction des MDC est aussi chargée négativement, une modification préalable du support est requise afin de rendre leur surface compatible (positive) avec les MDC. Différentes techniques de modification chimique sont possibles pour modifier la surface des supports selon les caractéristiques des différents contaminants visés. Ces techniques consistent à altérer la surface externe du support à l'aide d'un agent de couplage typique comprenant un groupement fonctionnel organique spécifique aux contaminants concernés. On reconnaît deux familles de modifications dans la littérature : la fixation physique et la fixation chimique. La fixation physique se base

sur des processus d'adsorption, d'inclusion dans les pores du matériau et d'interactions électrostatiques afin d'immobiliser l'agent de couplage. La fixation chimique, quant à elle, se base plutôt sur la formation de liens covalents directement avec des sites de surface appropriés.

Pour le traitement d'effluent contenant de l'acide humique, plusieurs combinaisons de prétraitements de supports solides à l'aide de polymères positifs (fixation physique) ont été développées dans la littérature. En effet, des combinaisons tel que le chlorure de polydiallyldiméthylammonium (p-DADMAC) et des billes d'oxyde de Fer [78], le polyacrylamide cationique (PAMC) et des particules de carbonate de calcium [79], le polypyrrole (PPY) et des billes de verre [80] ainsi que le chitosane et des particules de glaise [81] ont été couronnées de succès pour s'y attaquer. Plus près des pâtes et papiers, des silices colloïdales modifiées avec du p-DADMAC se sont avérées efficaces pour l'enlèvement de l'acide pectique [12] et de l'acide polygalacturonique (PGA) [82]. Le PGA est présent dans les effluents papetiers [9] et on le soupçonne d'être très impliqué dans les problèmes opérationnels mentionnés précédemment [11]. Dans la littérature, l'acide polygalacturonique est souvent employé comme substance modèle représentant une partie des matières dissoutes et colloïdales chargées.

D'autres études rapportent une bonne performance d'enlèvement de différents contaminants, mais par greffage d'une molécule organique (fixation chimique) appropriée en surface du support, les organosilanes. Pour l'acide humique, les greffons 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTS) [83,84] et l'hydrochlorure de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (EDC) [84] ont donné de bons résultats. Dans le cas du PGA, une étude [85] montre une bonne capacité d'enlèvement du chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium lorsque greffé sur des silices colloïdales.

Lorsqu'on parle d'adsorption, la surface spécifique (m^2/g) des matériaux est une variable très importante. De façon générale, plus la surface spécifique est élevée, plus la surface disponible par unité de masse est importante, d'où une augmentation du potentiel d'adsorption. La même analogie tient en ce qui a trait à la présence de pores ou interstices qui augmentent, eux aussi, la surface disponible tout en diminuant la densité du matériau. Compte tenu de la taille des molécules organiques ciblées, l'accès aux pores sera très difficile même pour un pore de fort diamètre (mésoporeux). L'encombrement stérique des molécules de MDC est trop important, ce qui empêchera ces molécules d'entrer dans les pores. Par conséquent, ils ne sont pas essentiels à l'application visée. De plus, une faible taille ainsi qu'une faible densité en font souvent des supports difficiles à séparer d'un effluent par les méthodes de séparation classiques. Ce compromis entre la capacité d'adsorption et la facilité de séparation est majeur lors du choix du support ainsi que du procédé de mise en contact.

3.3 Réacteur à lit fluidisé

Une fois les supports solides correctement modifiés en fonction des contaminants visés, il faut les mettre en contact avec ceux-ci. Les techniques de mise en contact classiques par lits garnis ou réservoir conventionnel ne sont pas adaptées à l'industrie des pâtes et papiers. En effet, les eaux blanches papetières contiennent des solides en suspension telle que des fibres, des fines cellulosiques et des charges minérales qui auront tôt fait de colmater les pores (lits garnis) ou de s'agglomérer avec les supports pour entraîner des pertes de matière (sédimentation) et d'empêcher le bon fonctionnement du processus. Ces substances proviennent de la matière première et doivent être récupérées et recyclées dans le procédé de fabrication car elles possèdent une valeur appréciable.

Afin de contrer ce phénomène de colmatage, l'utilisation de réacteur à lit fluidisé (FB) est de mise. Par sa configuration, ce dernier met en suspension les supports avec l'aide de l'effluent à traiter. La figure 3.1 présente la transition entre le lit garni et fluidisé en terme de progression de la hauteur (h) et de perte de charge hydrodynamique (ΔP) et de la vitesse du fluide (u) [86] tandis que la figure 3.2 illustre schématiquement cette même progression. Tel qu'illustré à la figure 3.2, le réacteur est alimenté avec la suspension à nettoyer par le bas. Lorsqu'on augmente la vitesse d'écoulement d'un fluide dans un lit garni, la hauteur demeure inchangée mais la perte de charge par friction augmente. Dès que la vitesse est suffisante pour que cette perte de charge compense exactement le poids du lit de support, il se soulève. La vitesse exacte reliée à cette égalité se nomme vitesse minimale de fluidisation (u_0). Au-delà de u_0 , la perte de charge se stabilise et on assiste à une expansion du lit, la fluidisation. Cette expansion du lit de solide augmentera l'espace entre les supports, la fraction de vide (ϵ), et favorisera le passage du fluide et des matières en suspension à travers celui-ci.

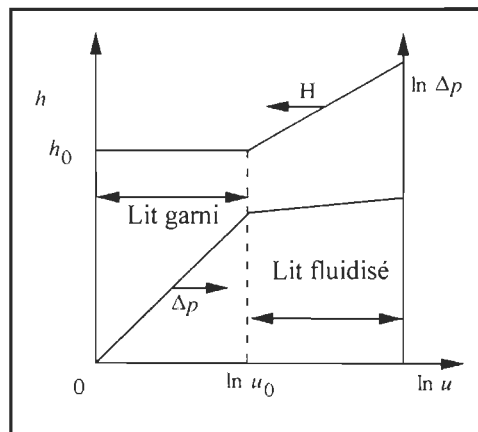


Figure 3.1 État de transition entre un lit garni et fluidisé en fonction de la vitesse du fluide [86].

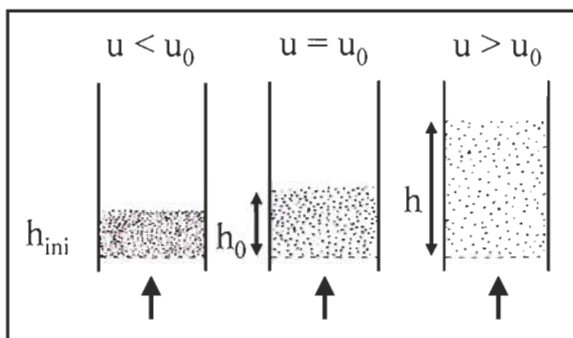


Figure 3.2 Schématisation du phénomène de fluidisation.

En terme d'adsorption a proprement parlé, le lit fluidisé n'est pas le choix par excellence. Si on doit traiter un liquide dans lequel il n'y a aucun solide en suspension, le choix du lit fixe est celui qui donnera le maximum d'adsorption. L'écoulement du fluide dans ce genre de lit est du type piston, ce qui augmente l'efficacité de diffusion en augmentant le temps de contact entre les matières à extraire et les supports. Ce très faible courant axial diminue le mélange des différents niveaux de liquide et permet plus de résolution, ou pouvoir de séparation, en augmentant le nombre de plateaux théoriques. Bien que l'expansion d'un lit fluidisé augmente la surface disponible par rapport au lit fixe en diminuant les points de contact entre les billes, la vitesse nécessaire pour fluidiser le lit crée de la turbulence qui augmente les courants de mélange susmentionnés, diminuant ainsi sa résolution d'adsorption. Cette augmentation de vitesse et de la turbulence résultante diminuent toutefois la couche limite laminaire en surface des supports mais, par le fait même, diminue le temps de contact entre les supports et les molécules visées. La diffusion des contaminants du liquide vers les supports s'en retrouve donc fortement réduite. En résumé, l'adsorption dans un lit fixe est supérieure à l'adsorption en lit fluidisé qui est elle-même supérieure à l'adsorption en fournée. La possibilité d'expansion du lit varie entre la hauteur minimale (au repos) et le transport (réacteur vide). Le choix du

niveau d'expansion repose sur la présence des fibres et fines. Tel que mentionné précédemment, plus l'expansion augmente, plus l'adsorption diminue et plus l'expansion diminue, plus les risques de colmatage augmentent. Ainsi, le compromis idéal sera d'opérer le réacteur à l'expansion minimale permmissible où il n'y a pas de colmatage du lit.

Les réacteurs à lit fluidisé sont typiquement utilisés dans la réduction de matière organique d'effluent dans l'industrie pétrochimique [87] et dans les brasseries commerciales [88], pour la diminution des métaux libre dans l'eau potable [54] ainsi que pour l'extraction de certains ions métalliques [49, 89] d'eaux usées.

Au cours d'un traitement d'effluent par un lit fluidisé, la saturation de surface des supports par les contaminants en fonction du temps de contact est inévitable. En effet, pour être en mesure d'opérer le réacteur en continu, il faudra s'assurer de pouvoir régénérer les supports adsorbants saturés afin de pouvoir les réutiliser dans le procédé et ainsi réduire les coûts d'utilisation de ces matériaux adsorbants. Or, une variante du réacteur à lit fluidisé décrit précédemment existe; soit le réacteur fluidisé à lit circulant (CFB). De nombreuses études ont été entreprises au cours des dernières années pour comprendre les phénomènes hydrodynamiques généraux [90,91] et les différentes variables influençant leur stabilité opérationnelle [92,93]. Un CFB se compose de deux sections principales : un réacteur fluidisé standard (colonne primaire) et une colonne ascensionnelle adjacente. La configuration d'un CFB est illustrée à la figure 3.3 [94].

L'eau à traiter est alimentée à la colonne primaire sous le lit de supports pour permettre sa fluidisation tout comme dans le cas du réacteur fluidisé standard. Durant l'opération, les supports adsorbent des contaminants et leur surface devient saturée en fonction du temps. Une proportion de ces derniers est alors récupérée au bas du réacteur fluidisé et dirigée vers la colonne ascensionnelle adjacente au réacteur

primaire. Des conditions particulières d'opérations (débit, perte de charge, etc.) font en sorte que très peu de liquide de la colonne primaire est entraîné par les supports lors de leur transfert vers la colonne ascensionnelle [93].

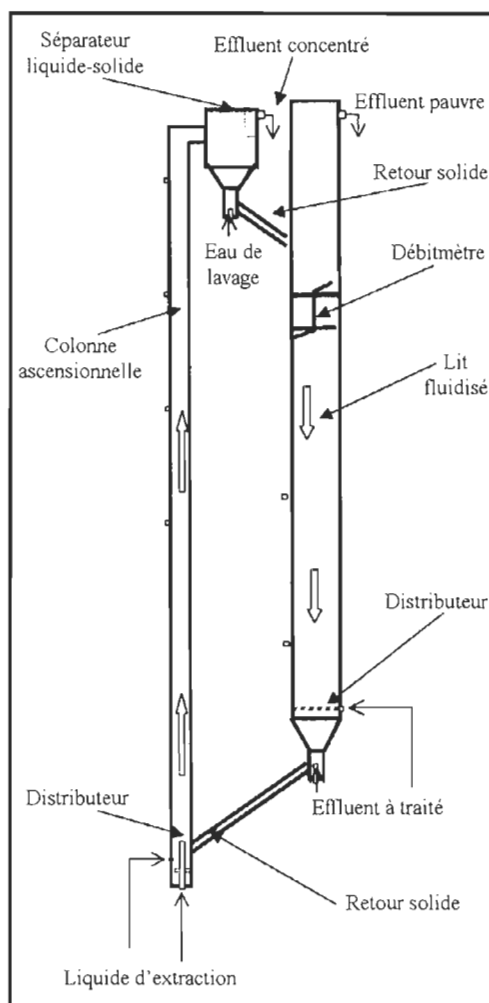


Figure 3.3 Réacteur fluidisé à lit circulant [94].

La régénération des supports s'effectue dans la colonne ascensionnelle. Dans cette colonne, les supports entrent en contact avec un fluide et sont transportés vers le haut. Le liquide traitant permet la désorption des contaminants de la surface des

supports modifiés par un principe d'extraction solide-liquide, d'où leur régénération. En fonction des caractéristiques des supports (taille et densité), le débit de liquide régénérateur devra y être suffisant. Ainsi, pour une longueur donnée, ce débit imposera le temps de séjour dans la colonne. La cinétique de désorption de contaminant devra être plus rapide que le temps de séjour du support dans la colonne. Le choix du fluide de transport ainsi que les techniques de régénération sont variés et doivent être adaptés aux contaminants en présence, à la cinétique d'adsorption et à la chimie de surface des supports. Dans la littérature, on rapporte l'utilisation de solvant organique [95], de solution saline [94], de traitement thermique [95] et ultrasonique [95,96] et même, biologique [95]. Il faut toutefois être conscient que l'opération du CFB nous laisse avec un effluent concentré de liquide régénérateur et de matière organique qu'il faudra ultérieurement disposé conformément aux normes environnementales en vigueur ou encore récupérer à d'autres fins. Après une séparation mécanique (sédimentation) des supports et du résidu d'extraction dans le haut de la colonne, les billes régénérées seront réintroduites dans le réacteur fluidisé après une étape de lavage. La présence d'eau de lavage implique que les deux fluides ne se mélangent pas et confère donc plus de flexibilité au CFB. Le cycle des supports s'effectue en continu et, à moins d'une dégradation chimique ou physique, ne requiert pas d'ajout de nouveaux supports. Le réacteur fluidisé à lit circulant permettra l'application de l'adsorption et de la régénération dans un système unique, offrant ainsi un potentiel d'économie intéressant. Cette technologie est déjà appliquée avec succès dans la récupération de protéines de petit-lait [94], l'extraction d'uranium de l'eau de mer [97] et dans des applications biotechnologique [98]. Toutefois, aucune de ces situations ne sont confrontée à la même problématique qu'une application à l'eau blanche.

En effet, cette dernière fait intervenir deux types de solides, soit les supports adsorbants et une proportion variable de particules solides d'origine papetière (fibres,

fines et charges minérales). Les fines possèdent une très forte surface spécifique et une très bonne capacité d'adsorption des MDC. Plusieurs études ont clairement démontré que les fines papetières se contaminent et affectent significativement la qualité du papier produit [47,48]. Ainsi, les fines seront en compétition avec les supports afin d'enlever les contaminants. Le résultat d'adsorption finale sera donc un équilibre entre les cinétiques d'adsorption des MDC sur les supports et sur les fines. De plus, l'effet physique de la présence des fibres cellulosiques dans le lit fluidisé est encore incertain car on retrouve peu de littérature sur le sujet. Le réacteur à lit fluidisé a cependant été utilisé avec succès en biologie moléculaire pour récupérer et purifier des protéines à partir d'une phase liquide contenant des matières particulaires telles des cellules, des débris de cellule et autres éléments fins [99]. Il est donc concevable que cette technologie puisse être utilisée pour traiter nos eaux de procédés à condition de trouver un support de taille adéquat.

Au strict sens de l'écoulement des fluides, le choix du support est très déterminant. La fluidisation repose sur la différence de densité du support solide et de la phase liquide. La particule doit être plus dense que le fluide afin de former une suspension en expansion stable dans une zone prédéterminée de la colonne et de ne pas être entraînée au haut de la colonne. Donc, la densité du support utilisé influencera directement le temps de séjour dans la colonne et son temps de contact avec les contaminants à extraire. Si la particule est trop dense par rapport au fluide, le débit du fluide nécessaire pour générer l'état de fluidisation sera très élevé et se répercutera considérablement dans les coûts d'opération (pompage). Si la particule est trop légère, elle sera entraînée avec le liquide en haut de la colonne et son temps de séjour sera trop court, ce qui limitera sa capacité d'adsorption. En considérant cette situation limitante et les conditions d'adsorption mentionnée à la section 3.2, on peut en ressortir une situation discordante. Le support solide doit être assez dense (taille élevée) pour permettre la formation d'un lit expansé stable dans la colonne sans

entraînement de billes dans le haut du réacteur et il doit posséder une très grande surface spécifique pour générer une capacité d'adsorption élevée des contaminants durant la fluidisation. Or, la surface spécifique théorique d'une sphère pleine est inversement proportionnelle à son rayon. En d'autres mots, plus la taille du support est élevée, plus sa surface spécifique est faible. De plus, le temps de contact requis dépendra aussi de la cinétique d'adsorption des contaminants sur les supports solides. Si la cinétique est lente, il faudra s'assurer de laisser les billes en contact suffisamment longtemps pour permettre l'adsorption des contaminants en ajustant le débit à la baisse. Si le débit est moins important, l'expansion du lit en est aussi réduite, ce qui augmentera les risques de colmatage.

Dans le cas de la fluidisation, le design du réacteur doit tenir compte des caractéristiques du support (densité, diamètre) et du débit requis pour les fluidisés. Le diamètre de la colonne est paramètre clé dans l'atteinte de cette vitesse. Pour un débit massique ou volumétrique fixe, la diminution du diamètre de la colonne augmente la vitesse d'écoulement à l'intérieur de celle-ci et ce, au prix d'une baisse de capacité d'eau a traité (plus faible volume). La hauteur du réacteur sera surtout fixée par la capacité de traitement désiré, la masse de support et l'expansion finale souhaitée. Une colonne plus longue nous donne l'occasion d'y insérer plus de support, augmentant ainsi la capacité d'adsorption. En terme d'adsorption, la relation importante se situe au niveau du temps de séjour, relié au débit dans le réacteur, qui est en lien avec la cinétique d'adsorption des MDC sur les supports. Il ne faut pas oublier que la cinétique compétitive d'adsorption des MDC sur les fines pourrait réduire l'efficacité du réacteur. Le design final du réacteur devra tenir compte de la présence des fines, de leur impact sur la fluidisation et l'adsorption, des supports et leurs caractéristiques.

À la lumière de cette revue de littérature, le processus d'adsorption (3.2) semble être compatible avec nos objectifs mais nous devons trouver un compromis sur le matériau et la taille du support, tel que développé dans cette section (3.3).

CHAPITRE IV

MODIFICATION DE SURFACE DE BILLE DE VERRE

Tel que mentionné au chapitre précédent, mais plus particulièrement à la section 3.2, l'adsorption de contaminants chargés ne peut s'effectuer avec des oxydes métalliques sans une modification préalable de leur surface. La surface des oxydes considérés est la plupart du temps, tout dépendamment des conditions de pH, chargées négativement. Or la partie chargée des matières dissoutes et colloïdales est également négative. Si on veut espérer fixer les MDC par un lien électrostatique, on se doit d'utiliser un agent de couplage positif. Il y a plusieurs options d'agent de couplage disponibles et l'ensemble de ce chapitre se consacrera à ce sujet.

La section 3.3 a présenté les considérations et contraintes que la méthode de contact impose quant au choix du support. Dans une première approche, des billes de verre au sodium de 3 mm de diamètre seront étudiées. Leurs caractéristiques (densité, taille) permettront une fluidisation de bonne qualité tandis que leur chimie de surface est très similaire à la silice (SiO_2) qui est largement répertoriée dans la littérature. De plus, en comparaison à d'autres types de verre (aux plomb, pyrex, etc.) il est un des moins dispendieux. Le tableau 4.1 présente la composition chimique du verre au

sodium utilisé dans nos expérimentations. Comme on retrouve typiquement près de 71 % d'oxyde de silicium dans la composition du verre au sodium, il y a donc fort à parier que la chimie du verre et de la silice seront, en effet, similaire.

Tableau 4.1 Composition chimique typique du verre au sodium

Composés	Teneur en poids (%)
SiO ₂	71
Na ₂ O	15
CaO + MgO	13 - 16
Al ₂ O ₃	0 - 2

Source: [100]

À la surface d'une bille de verre ou d'une silice, on retrouve des groupements silanols et des groupements siloxanes. Les groupements siloxanes sont des liaisons Si-O-Si qui sont très résistantes chimiquement et, par le fait même, peu intéressante pour effectuer des modifications de surface. Les groupements silanols sont des liaisons de type Si-OH ionisables qui constituent une grande part de la réactivité de la surface du verre et de la silice. Les silanols se présentent sous trois formes distinctes telles qu'illustrées à la figure 4.1 : isolés, vicinaux et géminaux [101].

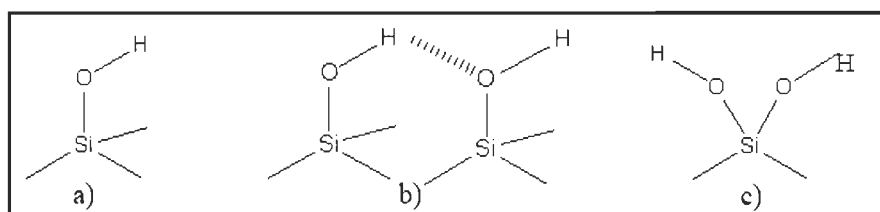


Figure 4.1 Type de silanols en surface du verre et de la silice : a) isolés, b) vicinaux et c) géminaux [101].

La formation des groupements siloxanes s'effectue par déshydroxylation des groupements silanols isolés et vicinaux. La condensation des groupements hydroxyles est au cœur de cette transformation et est directement relié à la température. Étant donné que la température de fabrication des silices est relativement basse, leur surface est quasiment exclusivement peuplée de liens silanols. Tandis que la fabrication du verre implique des températures plus élevées, donc une proportion plus importante de liens siloxanes. La charge de surface des silices ou du verre est tributaire de l'ionisation des liens silanols de surface. En effet, tel que présenté par l'équation 4.1, lorsque la concentration des OH^- est suffisante, pour un pH basique, les silanols Si-OH s'hydrolysent par condensation pour former une liaison Si-O^- . La surface conserve donc une charge résiduelle négative.



Typiquement, le point isoélectrique, correspondant à une charge de surface nulle, des silices se trouve aux environs d'un pH de 3 [85]. La figure 4.2 illustre une courbe typique représentant une charge de surface en fonction du pH de son environnement. Lors de la modification des surfaces de silice et de verre, cette dépendance de la charge de surface en fonction du pH devra faire partie intégrante des conditions expérimentales.

4.1 Modification de bille de verre avec du polydadmac

La modification de supports variés [78-81] et de la silice [12, 82, 85] à l'aide de polymères est déjà rapporté avec succès dans la littérature. Toutefois, les expériences sur les billes de verre sont beaucoup moins nombreuses et feront l'objet de notre étude. Le but est de transférer les connaissances et expériences réalisées avec succès dans la littérature sur la silice [82, 85] aux billes de verre. Dans le cadre de nos

travaux, nous avons choisi le polydadmec comme polymère cationique. Le polydadmec est déjà largement disponible dans l'industrie comme constituant des programmes d'additifs de fabrication et une modification autonome des supports sur le site de l'entreprise pourrait s'avérer un avantage économique certain.

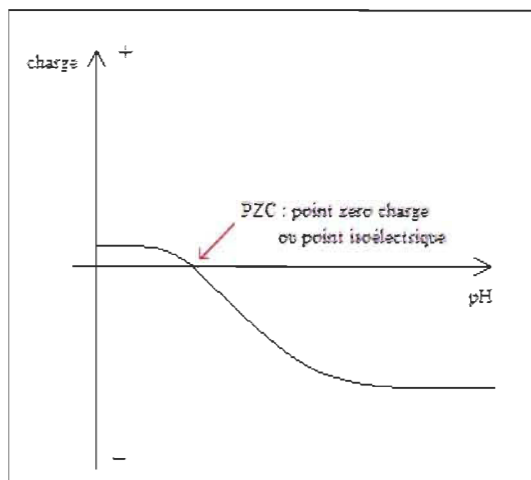


Figure 4.2 Courbe typique d'une charge de surface en fonction du pH.

Le polydadmec est un polymère cationique qui trouve sa charge positive par l'intermédiaire d'une amine quaternaire N^+ . La figure 4.3 présente l'unité monomérique de ce polymère [102]. Habituellement, le polydadmec possède entre 1 000 et 16 000 unités monomériques pour un poids moléculaire variant entre 125 000 et 2 000 000. Les polydadmecs sont des molécules courtes, linéaires et très chargées, de l'ordre de 5,1 milliéquivalent par gramme [82], qui sont efficaces pour neutraliser les charges anioniques, d'où leur utilisation comme additifs de fabrication. L'accrochage du polydadmec s'effectue en fonction de liens électrostatiques et confère à la surface une charge résiduelle positive.

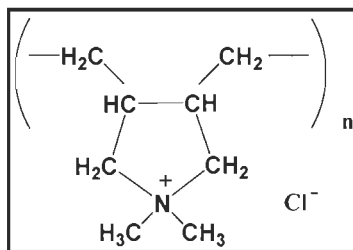


Figure 4.3 Structure chimique d'un polydadmac [102].

4.1.1 Description expérimentale

Compte tenu de la taille des billes, les méthodes de mesure analytique classiques (infrarouge, ultraviolet, etc.) qui nous permettent de vérifier une modification chimique nous sont inaccessibles. Une méthode indirecte par l'intermédiaire du surnageant doit donc être employée afin de calculer l'adsorption. En effet, si on mesure la concentration résiduelle dans le surnageant tout en connaissant la quantité initiale de modificateurs en solution, on peut déduire par soustraction ce qui s'est adsorbé en surface. Afin de mesurer la concentration dans le surnageant, nous avons quelques options, la demande ionique et le carbone organique total (COT). La demande ionique est un titrage avec un polyélectrolyte de charge opposée à celle de la substance dont on veut déterminer la concentration. Le point de neutralisation est détecté avec l'aide d'électrode qui mesure continuellement le potentiel de la solution. Le four au carbone effectue une combustion, catalysée avec du platine, de toute matière organique. Un capteur infrarouge permet de mesurer la quantité de CO_2 présent dans le gaz de combustion et ainsi, d'obtenir la concentration en carbone. Lors de l'utilisation de cette méthode de mesure, on doit faire la relation entre la concentration de carbone et la concentration de notre substance organique. De plus, il faut porter une attention particulière au carbone externe pouvant provenir de la

manipulation manuelle, des résidus dans la verrerie et le CO₂ de l'air. Dans notre cas, nous avons mesuré un ratio de 2,33 ppm de polydadmac pour chaque ppm de carbone.

La méthode de fabrication des échantillons est plutôt simple, il suffit de mélanger les billes avec le modificateur et d'agiter lentement le tout pour une durée déterminée. À titre d'essais, nous avons mélangé 10 g de billes de verre au sodium de 3 mm de diamètre dans 100 mL d'une solution de polydadmac à différentes concentrations. Le temps de mise en contact a été établi à 24 heures. Le pH et la force ionique de la solution ont été ajustés aux valeurs mentionnées par Guyard et al. [82].

4.1.2 Résultats

À titre de première expérience, nous avons soumis 10 g de bille de 3mm de diamètre dans 100 mL d'une solution de polydadmac à 2000 ppm et un pH de 7. Après mesure et calcul de la concentration du surnageant avec le four au carbone, nous obtenons une valeur d'environ 1922 ppm. En comparant avec la concentration initiale de 2000 ppm et la masse de billes (10 g), nous obtenons ainsi une adsorption d'environ 0,78 mg de polydadmac par gramme de bille. Toutefois, la précision et l'erreur relative de la mesure du four au carbone expliquent largement cette valeur. Nous ne pouvons donc pas conclure qu'il y a adsorption. Afin de pouvoir détecter de plus petite quantité, nous avons réduit la concentration de la solution initiale de polydadmac et mesuré la concentration dans le surnageant avec l'aide de la demande anionique.

Toujours pour 10 g de billes de 3 mm et un pH de 7, nous avons effectué des essais pour 20 et 50 ppm de concentration de polydadmac. Encore une fois, les résultats des analyses nous laissent avec une adsorption de très faible à nulle. L'adsorption de polydadmac sur les billes de verre ne semble pas être d'une grande

magnitude et l'infime quantité adsorbée est très difficile à mesurer avec les instruments à notre disposition. Parmi les facteurs expliquant ces résultats, citons notamment la faible surface spécifique des billes par rapport aux silices et leur densité de charge légèrement inférieure. La forte densité de charge du polydadmac fait aussi en sorte qu'une seule molécule peut neutraliser plusieurs sites silanols et ainsi réduire davantage la quantité adsorbée. En fonction de sa forte densité de charge, une molécule de polydadmac ne se déforme pas en surface et a plutôt tendance à s'y déposer linéairement. Une diminution de la masse moléculaire pourrait aider à réduire ce phénomène mais cela reste encore à démontrer.

4.2 Modification de silice avec un tensioactif cationique

Suite à l'échec du transfert de l'adsorption d'un modificateur polymérique des silices vers les billes, nous avons dû regarder d'autres possibilités. Les agents tensioactifs sont de longues chaînes carbonées hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile qui peut être chargée positivement (cationique) ou négativement (anionique). Dans notre situation, un agent tensioactif cationique sera nécessaire compte tenu de la charge négative de la silice.

Le tensioactif choisi est le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) ou dans une autre nomenclature, le bromure de céthyltriméthylammonium (CTAB). L'utilisation de CTAB avec de la silice est rapportée dans le domaine pharmaceutique [103] ainsi qu'à titre d'étude des mécanismes d'adsorption [104]. La silice est très souvent utilisée dans la littérature comme surface modèle. De plus, comme la densité de charge des silices et du verre est relativement du même ordre [105] à 4-5 silanols par nm² [101], le choix d'utiliser la silice comme sujet d'étude repose aussi sur la différence de surface spécifique. La surface spécifique plus élevée de la silice rend les mesures d'adsorption plus précise et évidente que pour les billes

de verre tandis que leur faible taille augmente le nombre méthodes d'analyses possibles. Le HDTMA est présenté à la figure 4.4 et il se compose d'une chaîne carbonée de 16 carbones avec un groupement terminal constitué d'une amine quaternaire.

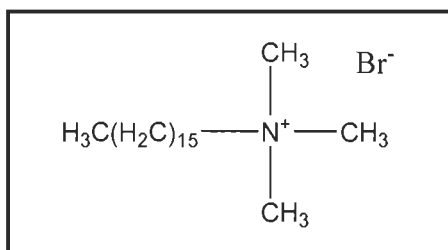


Figure 4.4 Bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA).

Lorsque cette tête hydrophile positive va être mise en présence de silice, elle sera attirée par la charge négative se trouvant à la surface de la silice. Ce type d'adsorption est de la physisorption, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de liaison chimique entre la silice et le HDTMA, mais uniquement une attraction électrostatique. Ce phénomène est réversible. Dans un premier temps, le HDTMA va former une monocouche autour des nanoparticules de silice. Dans un deuxième temps, si la quantité de HDTMA en solution est suffisante, il y aura formation d'une double couche résultante de l'attraction entre les chaînes hydrophobes telle que schématisée à la figure 4.5 (région 3 et 4) [106]. En fonction de la quantité adsorbée (Γ) et de la concentration totale (C) de HDTMA, la configuration des molécules en surface correspond à une des 4 régions spécifiques. Les têtes positives du HDTMA sont alors à la surface de la silice, rendant l'ensemble positif.

Pour l'ensemble de cette section, la silice (silica fumed) provient de chez Aldrich [112945-52-5]. Elle possède une surface spécifique de $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$, une densité de $2,3 \text{ g/mL}$ et est composé à 98 % de SiO_2 . Ainsi, nous avons donc entrepris

d'évaluer la cinétique et les isothermes d'adsorption du HDTMA ainsi que son potentiel d'enlèvement de l'acide polygalacturonique.

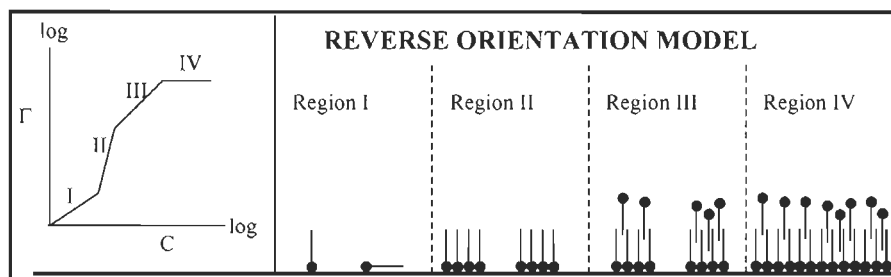


Figure 4.5 Schématisation de l'adsorption du HDTMA sur de la silice [106].

4.2.1 Cinétique d'adsorption du HDTMA sur des silices

Dans le but d'étudier les interactions entre la silice et le HDTMA, nous avons entrepris d'étudier l'effet du temps de contact sur la modification de la charge de surface. De plus, cette étude de cinétique nous permettra de fixer les paramètres de fabrication des silices modifiées par HDTMA pour utilisation ultérieure.

4.2.1.1 Description expérimentale

Tout d'abord, il faut déterminer les conditions expérimentales d'adsorption car, tel que mentionné précédemment, la charge de surface des silices est fonction du pH de la solution. Nous avons choisi de reproduire des conditions typiques d'un procédé d'une usine papetière. Ainsi, les solutions seront fabriquées avec une masse de sel correspondant à une concentration de 10^{-2} mol/L et le pH du mélange est ajusté à pH 6,5. La composition de la solution sera donc de : 5 mL de silice colloïdale à 3 %, 25 mL de HDTMA à 3 g/L et 0,0175 g de NaCl. L'échantillon est placé sous faible agitation (par renversement) dès la mise en contact de la silice et du HDTMA et la

cinétique est mesurée par des prélèvements à intervalle fixe. Une faible agitation a été privilégiée afin de ne pas endommager les silices.

La charge de surface des particules de silices est déterminée par le potentiel Zêta de celles-ci et elle est mesurée à l'aide du Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments (Worcestershire, UK). Le principe de mesure s'apparente à l'électrophorèse classique sauf qu'elle est automatisée. L'appareil applique un potentiel électrique dans le liquide de la cellule de mesure qui force les particules chargées de l'échantillon à se déplacer. Les particules vont alors acquérir une certaine vitesse sous l'effet de ce potentiel qui sera mesurée, à un endroit précis de la cellule, grâce à un faisceau laser par effet Doppler. L'appareil peut alors calculer la charge apparente des particules en établissant une relation entre le potentiel appliqué et la vitesse des particules.

L'appareil nous donne donc la charge apparente ou le potentiel zêta des particules contenues dans la cellule de mesure. Dans notre cas, la silice est chargée négativement et l'adsorption de HDTMA à sa surface va rendre l'ensemble positif.

4.2.1.2 Résultats

Selon les conditions expérimentales mentionnées précédemment, on obtient les résultats de la figure 4.6. D'après cette figure, on constate que le HDTMA se fixe bien à la surface de la silice. En effet, la charge de surface passe d'une valeur négative au temps initial (environ -11,5 mV) à une valeur positive (environ 48,5 mV au plateau). Cette réversion de charge est conforme au phénomène illustré à la figure 4.5 et à d'autres résultats de la littérature [107]. Au niveau cinétique, on remarque que la majorité de l'adsorption survient en 10 min mais que le véritable plateau d'équilibre est atteint après 45 min. Ainsi, pour l'ensemble des expériences nous utiliserons un

temps de contact de 60 min qui nous garantira une valeur maximale d'adsorption de HDTMA.

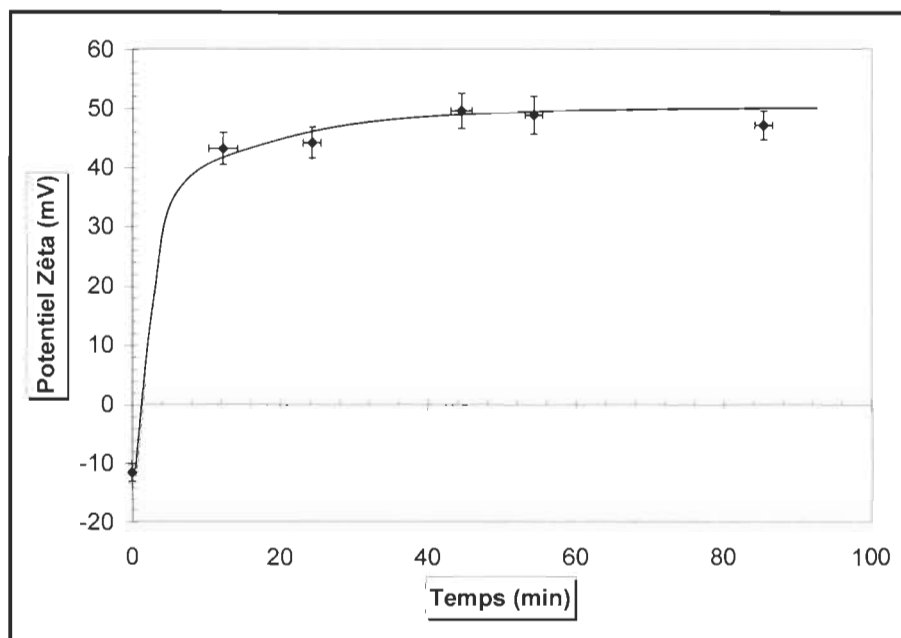


Figure 4.6 Cinétique d'adsorption du HDTMA sur silice par potentiel zêta.

4.2.2 Isothermes d'adsorption du HDTMA sur des silices

Maintenant que nous connaissons la cinétique globale d'adsorption du HDTMA sur la silice, nous pouvons effectuer des isothermes d'adsorptions qui nous renseigneront sur la quantité totale adsorbée en fonction de la quantité de silice ajoutée.

4.2.2.1 Description expérimentale

De façon générale, une isotherme d'adsorption relie la quantité adsorbée sur le solide à la concentration à l'équilibre d'adsorbat restant en solution. Ici, l'isotherme

est obtenue par le potentiel zêta mesuré en fonction de la masse de HDTMA introduite dans l'échantillon. On peut tout de même parler d'isotherme d'adsorption car la quantité adsorbée est liée au potentiel zêta, puisque plus le potentiel est élevé et plus la quantité adsorbée sera grande.

Dans le cadre des isothermes, nous avons étudié l'impact du pH et de la force ionique sur l'adsorption de HDTMA. Tel que mentionné précédemment, la variation de la charge de surface en fonction du pH devrait nous donner des résultats différents. De plus, selon la littérature [82, 101], la force ionique joue un rôle d'écrantage, par l'ions Na^+ , lors de l'adsorption de chaîne de tensioactif chargé sur une surface. En diminuant la répulsion mutuelle entre les têtes polaires positives par un contre ions négatifs (Cl^-), on augmente la capacité d'adsorption de la surface. Nous avons donc ajusté les solutions avec du NaOH pour obtenir un pH de 8,5 et avec du HCl pour obtenir un pH de 4,5 tandis que le pH de 6,5 s'obtient naturellement. La force ionique a été ajustée en ajoutant des quantités précises de chlorure de sodium (NaCl) correspondant à 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M. Le tableau 4.2 présente les différentes quantités de silice, de HDTMA et d'eau pour chacun des 9 points d'une isotherme.

Dans le but d'obtenir une confirmation des quantités adsorbées telles que mesurées par la charge de surface, nous avons aussi effectué une comparaison avec des mesures provenant d'un four au carbone (COT). Avant d'effectuer l'analyse, les échantillons sont centrifugés à 10 000 tours/minutes, soit une force de 12 800 g, durant 30 minutes afin de ne plus avoir de silice en suspension. La présence de particules en suspension risquerait de boucher le circuit d'injection de l'appareil. Avec cette préparation, on peut alors obtenir la quantité de HDTMA restant dans le surnageant et en connaissant la quantité initialement introduite, en déduire la quantité de HDTMA adsorbée par gramme de silice. Pour ce faire, nous devons connaître la correspondance entre la teneur en carbone, tel que lu par l'appareil, et la concentration de notre molécule. Dans le cas du HDTMA, un ratio de 1,85 ppm de HDTMA pour

1 ppm de carbone fut déterminé par une droite d'étalonnage possédant un coefficient de corrélation de 0,9980.

Tableau 4.2 Quantités de silice, de HDTMA et d'eau pour la construction des isothermes d'adsorption

Point	Volume de silice à 3 % (mL)	Volume de HDTMA à 3 g/L (mL)	Volume d'eau (mL)
1	5	0	21
2		1	20
3		2	19
4		3	18
5		5	16
6		7	14
7		10	11
8		13	8
9		16	5

4.2.2.2 Résultats

La figure 4.7 présente les résultats d'adsorption mesurée par potentiel zêta associés à la variation de pH des solutions. Les points initiaux, sans ajout de HDTMA, de la figure 4.7 confirment bien que la charge de surface de la silice est dépendante du pH. Le potentiel zêta passe bien de -2,4 à -22 mV pour un changement de pH respectif de 4,5 à 8,5. Toutefois, ce changement de densité de charge ne se reflète pas dans la quantité maximale de HDTMA adsorbé. Pour l'ensemble des pH étudiés, on obtient un même potentiel zêta au plateau pour un ajout de 0,04 g de HDTMA. Bien que la densité de charge de surface soit supérieure, il est possible que l'encombrement stérique de la tête polaire du HDTMA fasse en sorte que l'on ne peut

pas bénéficier de cette augmentation potentielle. La figure 4.8 rapporte les résultats de variation de la force ionique ajoutée en fonction de la quantité de HDTMA pour un pH de 6,5.

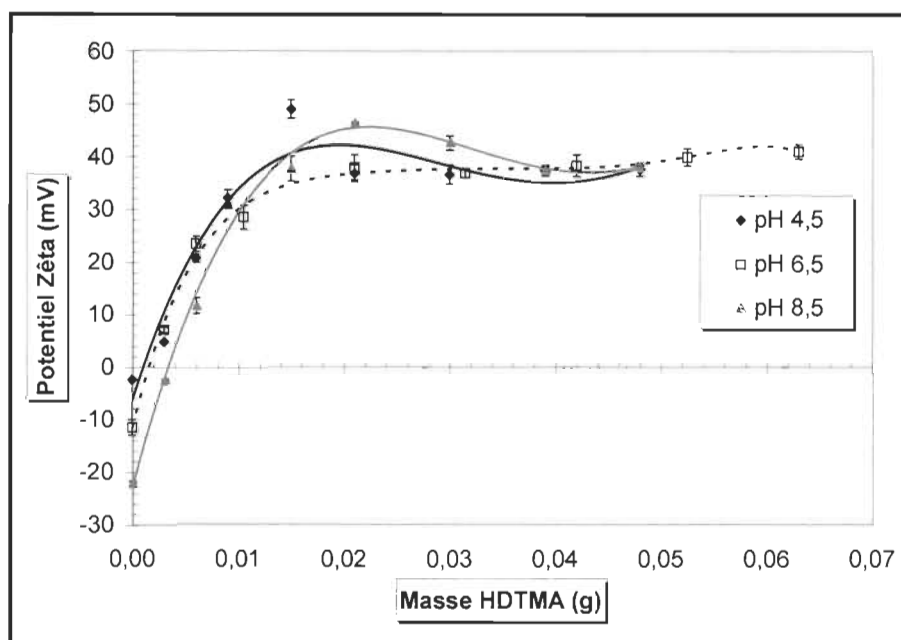


Figure 4.7 Isotherme d'adsorption du HDTMA sur de la silice en fonction du pH pour une force ionique de 10^{-2} M.

À la lumière des résultats de la figure 4.8, on remarque que plus la concentration en sel est faible et plus la silice colloïdale est chargée négativement en surface (dans les conditions initiales). En effet, plus la force ionique est élevée, plus il y a d'ions Na^+ et Cl^- en solution. Les ions Na^+ agissent comme contre ions aux silanols de surface (négatif), réduisant ainsi la charge globale négative de la silice jusqu'à une complète neutralisation. De plus, l'adsorption de ces contre ions positifs agissent comme un écran à la répulsion de surface des silanols qui les empêchent de s'ioniser complètement. On remarque également que pour des concentrations en sel de 10^{-3} et 10^{-2} M, l'adsorption de HDTMA est pratiquement identique. On atteint un

potentiel zêta d'environ 40 mV pour ces deux courbes. Cependant, la tendance de la courbe correspondant à une concentration en NaCl de 10^{-1} M est différente. Le plateau oscille beaucoup mais on peut constater que l'adsorption semble plus importante à cette concentration car le potentiel zêta atteint 50 mV. Les résultats sont en accord avec des travaux similaires [107].

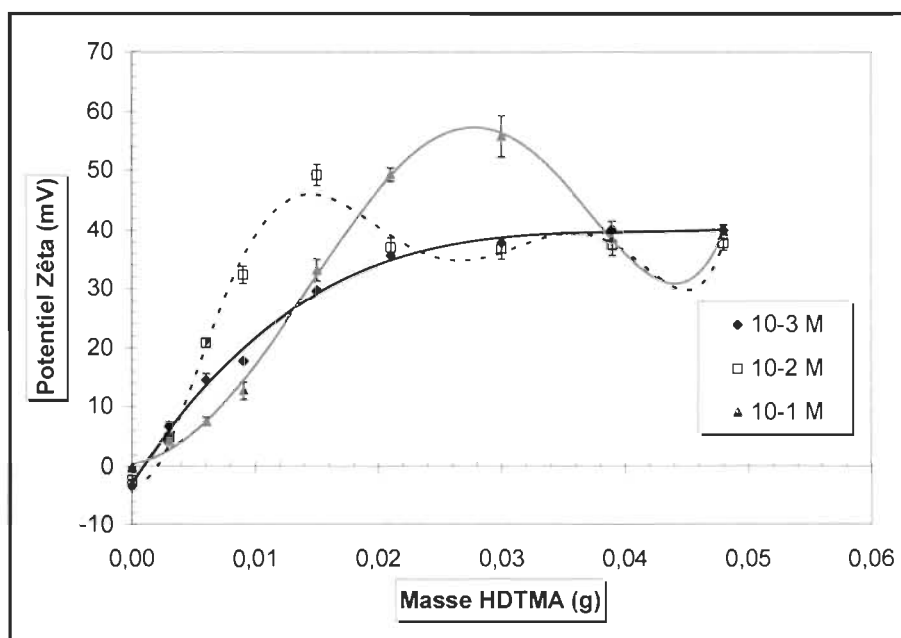


Figure 4.8 Isotherme d'adsorption du HDTMA sur de la silice en fonction de la force ionique ajoutée pour un pH de 4,5.

Afin d'obtenir la valeur exacte de l'adsorption, les points correspondants aux plateaux des courbes de la figure 4.8 ont été analysés au four au carbone et les résultats sont présentés au tableau 4.3.

D'après le Tableau 4.3, on remarque que plus la force ionique est élevée et plus la masse de HDTMA adsorbée sur la silice est grande. Ceci est une conséquence directe de la présence de contre ions dans la solution et de leur rôle d'écrantage. Dans

un premier temps, les ions Na^+ augmente la quantité de HDTMA adsorbé en surface par leur tête polaire. Dans un deuxième temps, l'adsorption de HDTMA dans la double couche augmente grâce à l'écrantage des têtes polaires la constituant. L'écrantage de ces charges positives augmente les interactions hydrophobes des chaînes carbonées, d'où une augmentation substantielle de l'adsorption. On peut constater que pour une concentration en sel de 10^{-2} et 10^{-3} M, les adsorptions de HDTMA par gramme de silice sont très similaires. Par contre, lorsque la concentration en sel est de 10^{-1} M, on voit que l'adsorption est plus importante. Ces résultats confirment les résultats obtenus avec le potentiel zêta (figure 4.8) et nous pouvons conclure au succès de cette modification de surface.

Tableau 4.3 Adsorption de HDTMA sur de la silice en fonction de la force ionique ajoutée pour les valeurs au plateau des courbes à pH 4,5 (0,05g de HDTMA ajouté).

Force ionique (M)	HDTMA adsorbé par gramme de silice (mg/g)
10^{-1}	218,4
10^{-2}	112,5
10^{-3}	76,3

4.2.3 Enlèvement de l'acide polygalacturonique par des silices modifiées au HDTMA

Pour vérifier le potentiel d'enlèvement des contaminants (MDC) des eaux blanches, nous proposons d'utiliser l'acide polygalacturonique (PGA) comme contaminants modèles de la fraction chargée. Le PGA a été identifié dans la littérature comme constituant majeurs des déchets anioniques des effluents de pâtes thermomécaniques blanchies [108] et bien qu'il représente seulement 5 % des MDC organiques dans la pâte, il représente 50 % des déchets anioniques potentiels [74]. En

présence d'ions calcium (Ca^{2+}), le PGA a tendance former des colloïdes et même précipiter dans les eaux blanches [109]. La formation de colloïdes rend le PGA moins disponible au traitement envisagé et pourrait s'avérer un obstacle majeur. Le PGA fait parti de la famille des hydrates de carbone et sa structure est donnée à la figure 4.9. Comme le PGA (Sigma Aldrich) possède un pKa de 3,5, il est dissous dans les conditions retrouvées dans l'industrie et y est chargé négativement [85].

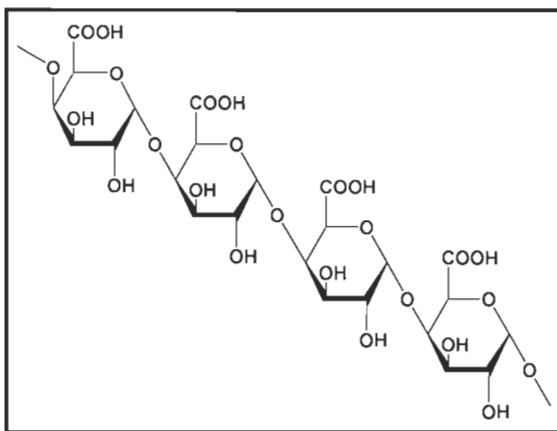


Figure 4.9 Structure chimique de l'acide polygalacturonique.

4.2.3.1 Description expérimentale

Pour les essais d'enlèvement du PGA, nous avons choisi de prendre des conditions de modification de la silice au HDTMA connues, c'est-à-dire la série à pH 4,5 et 10^{-3} M en NaCl. En prenant un point du plateau (0,05 g de HDTMA ajouté), on s'assure d'une modification maximale de surface avec le HDTMA tel que démontré à la figure 4.7 et 4.8.

L'échantillon préparé a été mis sous agitation durant une nuit pour que l'adsorption de HDTMA soit bien établie. Une étape de centrifugation, à 10 000 tours/minutes ou 12 800 G durant 30 minutes, nous a permis de séparer la silice du

HDTMA non adsorbé. Afin de limiter la quantité de HDTMA libre qui pourrait fausser les résultats d'enlèvements du PGA, une procédure de lavage fut mise au point. Le HDTMA surnageant fut retiré des échantillons et fut remplacé par de l'eau déminéralisée. Ce mélange fut agité fortement pendant 10 minutes et centrifugé de nouveau, le tout répété 2 fois.

L'eau de lavage de la dernière étape de rinçage fut alors remplacée par une solution de PGA à 1000 ppm. La préparation de celle-ci a été obtenue par dissolution dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1 M. Les tubes contenant la silice modifiée et la solution de PGA furent agités vigoureusement pour les homogénéiser et ont été placés sous agitation durant 12 heures. Le temps de 12 h a été choisi pour des considérations pratiques, mais il est amplement suffisant par rapport au temps habituel de 1 h rapporté dans [82]. Les échantillons finaux ont été mesurés tel quel dans l'appareil de potentiel zêta tandis que le surnageant après centrifugation a été utilisé pour les lectures de carbone. Le ratio ppm de PGA par ppm de carbone fut établi à 2,16.

4.2.3.2 Résultats

Le tableau 4.4 résume les résultats obtenus de ces expérimentations d'enlèvement du PGA par des silices modifiées au HDTMA. On constate que la valeur de la modification au HDTMA (42,6 mV) est très similaire aux résultats obtenus précédemment (figures 4.7 et 4.8), ce qui démontre une bonne répétitivité des modifications. Lorsque l'on place cette silice modifiée en présence de molécules de PGA négatives, la charge de surface de celles-ci passe à -48,2 mV. Ce changement de polarité de surface nous indique qualitativement qu'il y a bel et bien adsorption de PGA en surface. La mesure au COT nous permet de quantifier cet enlèvement à 25,8 mg de PGA par g de silices modifiées au HDTMA.

Bien que l'étude des conditions expérimentales ne soit limitée qu'à une seule concentration de PGA, qu'à quelques valeurs de pH et de forces ioniques, tout en négligeant d'autres variables importantes comme la température, par exemple, elle démontre le potentiel du HDTMA comme modificateur de surface à base de silanols et son efficacité à enlever le PGA.

Tableau 4.4 Résultats de l'enlèvement de PGA pour 5 mL de silices à 3 g/L modifiées au HDTMA, pH 4,5 et une force ionique de 10^{-3} M.

Volume de HDTMA	21 mL
Volume de PGA introduit	24 mL
Potentiel Zêta initial avec HDTMA	42,6 mV
Potentiel Zêta final avec HDTMA + PGA	-48,2 mV
PGA adsorbé par gramme de silice modifiée	25,8 mg/g

4.3 Modification de bille de verre avec un tensioactif cationique

Suite au succès de la modification de la silice avec du HDTMA, nous avons bon espoir de répéter la situation avec les billes de verre. À la lecture de la littérature sur la modification de surface de verre, principalement sur des lamelles de microscopes, nous avons constaté qu'un traitement préalable du verre est nécessaire avant sa modification. Ainsi, nous traiterons dans cette section de l'activation de surface de verre, de microscopie électronique des surfaces activées, de modification de surface au HDTMA, et de désorption du HDTMA déjà fixé sur les billes.

4.3.1 Activation de la surface des billes de verre

L'activation de surface a pour but d'optimiser la présence des liens silanols de surface par rapport aux liens siloxanes. Rappelons que les groupements responsables

de la réactivité et de la charge de surface du verre sont les silanols. Selon la littérature, plusieurs méthodes de nettoyage sont disponibles mais nous nous concentrerons sur 10 d'entre-elles. Le degré de nettoyage sera caractérisé par des mesures d'angle de contact.

4.3.1.1 Description expérimentale

Les billes de verre sont de la même composition chimique que celle mentionnée au tableau 4.1 et du même diamètre (3 mm). Les méthodes de nettoyage et d'activation, 10 au total, proviennent de la littérature [110,111] et leur compilation se retrouve au tableau 4.5.

Toutes les manipulations sont effectuées dans des béchers de téflon de 250 mL pour éviter toute contamination ou dégradation de la vaisselle de laboratoire conventionnelle en pyrex qui possède une composition chimique similaire aux billes de verre. Il est évident qu'un traitement qui attaquera la surface des billes peut potentiellement attaquer la verrerie. Pendant le traitement, l'agitation est faite manuellement, à intervalle régulier, avec des tiges de téflon et le chauffage, s'il y a lieu, s'effectue sur une plaque agitatrice. Pour activer 100 g de billes, il faut environ 100 mL de liquide ou solution. A la fin de chaque méthode, les billes sont rincées avec 12 L d'eau déminéralisée pour enlever toutes traces de produits chimiques. La littérature rapporte deux nuances au niveau de l'environnement de séchage donc, la moitié de chaque échantillon est séché à l'azote et l'autre partie à l'étuve (105°C). Le séchage dans l'étuve s'effectue en présence d'air qui pourrait être contaminé avec du carbone ou des matières organiques volatiles, ce qui n'est pas le cas de l'azote. Les billes séchées à l'azote seront identifiées par la lettre « N » et celles séchées à l'étuve par la lettre « E ». Tous les produits chimiques proviennent de la compagnie Fisher Scientific.

La caractérisation de la qualité du nettoyage s'effectuera à l'aide du goniomètre First Ten Angstroms (FTA) 4000 Microdrop distribué par Folio Instruments. Comme schématisé à la figure 4.10 [112], lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelée angle de contact (θ).

Tableau 4.5 Méthode de nettoyage et d'activation de surface des billes de verre

Méthode	Traitements
1	30 minutes dans de l'eau déminéralisée
2	30 minutes dans une solution de 1:1 v/v de méthanol (MeOH) et d'acide chlorhydrique (HCl) à 38 %
3	Méthode 2 + 30 minutes dans de l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄) à 98 %
4	Méthode 3 + 30 minutes dans de l'eau déminéralisée à 100°C
5	5 minutes dans une solution de 1:1:5 v/v d'hydroxyde d'ammonium (NH ₄ OH) à 30 %, de peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂) à 30 % et d'eau (H ₂ O); le tout chauffé à 80°C
6	Méthode 5 + 5 minutes dans une solution de 1:1:5 v/v de HCl à 38 %, de H ₂ O ₂ à 30 % et de H ₂ O; le tout chauffé à 80°C
7	30 minutes dans une solution de 10 % d'hydroxyde de potassium (KOH) dans de l'isopropanol
8	20 minutes dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1 M.
9	Méthode 8 + 30 minutes dans une solution piranha de 1:2 v/v de H ₂ O ₂ à 30 % et de H ₂ SO ₄ à 98 %
10	30 minutes dans de l'acide sulfochromique composé de dichromate de potassium (K ₂ Cr ₂ O ₇) et de H ₂ SO ₄ («Fisher Cleaning solution»)

Sur la figure 4.10, l'angle de contact se situe entre la tension de surface liquide-gaz (σ_l) et la tension de surface solide-liquide (γ_{sl}). La tension de surface

solide-gaz est représentée par (σ_s). L'appareil dépose automatiquement une goutte de liquide sur la surface à l'aide d'une seringue. Une caméra permet de transmettre l'image à l'ordinateur qui, grâce à un logiciel, détermine l'angle de contact. Il est noté que le logiciel permet de compenser pour la courbure de la surface mesurée, comme dans le cas d'une bille par exemple.

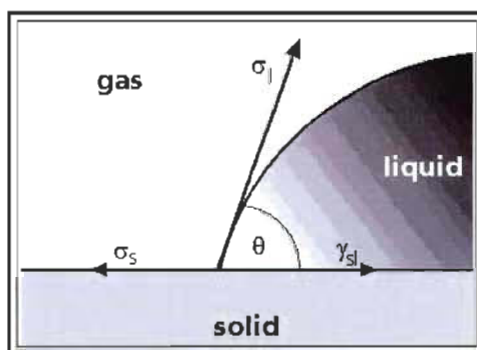


Figure 4.10 Schématisation de l'angle de contact [112].

En fonction des forces d'attraction ou de répulsion de la surface et le liquide, l'angle de contact changera. Lorsque le liquide utilisé pour la mesure est de l'eau pure, l'angle de contact nous indique le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. En effet, plus l'angle de contact est petit, plus la surface est mouillée par l'eau et donc plus la bille est hydrophile. L'inverse est aussi vrai pour le caractère hydrophobe.

Généralement, on considère qu'une surface est hydrophobe dès que l'angle de contact est supérieur à 90 degrés. Dans notre cas particulier, une surface plus hydrophile est un indicateur qu'il y a plus de liens silanols à la surface, d'où une meilleure activation. Dans le cas d'une augmentation de l'angle de contact, soit plus hydrophobe, nous aurons formé des liens siloxanes moins aptes à être modifiés.

4.3.1.2 Résultats par angle de contact

Les résultats de mesure de l'angle de contact avec de l'eau sont donnés à la figure 4.11.

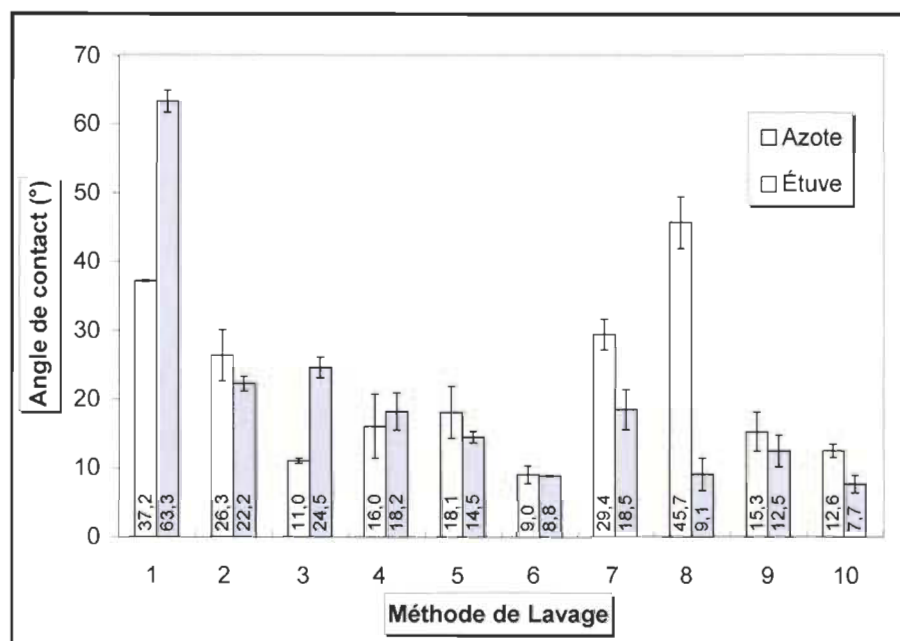


Figure 4.11 Angle de contact des billes activées selon les différentes méthodes étudiées (tableau 4.5).

La méthode de lavage 1 de la figure 4.11 correspond aux billes telles que reçues du fournisseur (Fisher Scientific) et servira d'angle de contact de référence. D'après les résultats, nous pouvons identifier les méthodes 6 et 10 comme donnant les billes les plus hydrophiles et la méthode 8 (azote seulement) comme les plus hydrophobes. Pour les autres méthodes, elles donnent des valeurs inférieures à la bille d'origine et se situent à des valeurs moyennes entre la méthode 1 et la méthode 6. Elles sont donc plus hydrophiles que la bille d'origine. Cet écart d'angle de contact est probablement dû à une contamination externe lors de la manipulation des billes (gras, carbone, etc.) ou même à des saletés en surface (poussières, dépôts, etc.). De manière générale, à quelques exceptions près, la méthode de séchage a une faible

influence sur l'angle de contact qui se confond facilement avec l'erreur expérimentale de mesure. Les écarts significatifs entre les protocoles de séchages au sein d'une même méthode d'activation peuvent aussi être expliqués par la contamination externe mentionnée précédemment.

Selon la littérature [113], les contaminants contenus dans l'air (substances organiques, carbone, CO_2) ont tendance à s'adsorber en surface et à rendre l'échantillon plus hydrophobe. Même si la surface des billes activées est plus hydrophiles et que ça diminue grandement les risques de contamination par liaison chimique du type hydrophobe-hydrophobe, des aspérités de surface demeurent disponibles pour l'accrochage. Étant donné que les mesures des angles de contact n'ont pas toujours été faites dans les mêmes délais après chaque lavage, ce point nécessite confirmation. Nous avons donc choisi des billes de la méthode 5 afin d'étudier l'évolution de l'angle de contact pendant 10 jours. Les résultats de cette étude sont présentés à la figure 4.12.

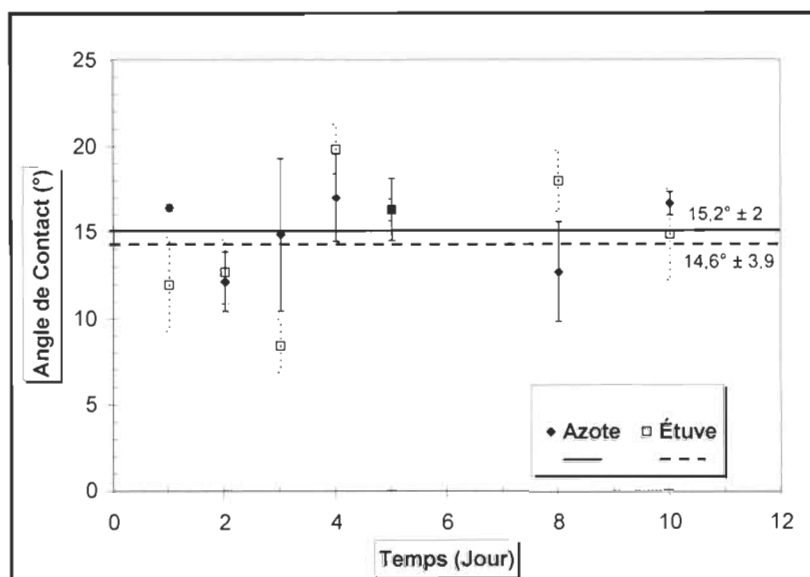


Figure 4.12 Évolution temporelle de l'angle de contact de billes activées par la méthode 5.

À la lumière des résultats de la figure 4.12, et contrairement à ce qui est énoncé dans la littérature [113], la mesure de l'angle de contact reste constante en fonction du temps compte tenu de l'erreur expérimentale. Les billes séchées à l'azote possèdent toutefois un écart-type plus faible ($\approx 2^\circ$) que les billes séchées à l'étuve ($\approx 4^\circ$). On peut donc conclure que l'angle de contact de nos billes ne varie pas en fonction du temps et que les mesures effectuées précédemment sont comparables.

4.3.2 Microscopie électronique des billes activées

Par les mesures d'angle de contact (figure 4.11), nous avons démontré que les différentes méthodes d'activations ont des effets différents sur la surface des billes. Dans le but de caractériser visuellement ce changement, nous avons effectué des microscopies électroniques à balayage (MEB) des billes avec un appareil Jeol JSM-5500.

La MEB, comme son nom l'indique, est un balayage de la surface à observer avec des électrons. Les électrons d'un filament de tungstène sont accélérés et rectifiés par différents champs magnétiques tels qu'illustrés à la figure 4.13 [114]. Les bobines de balayage orientent les électrons afin d'effectuer le balayage de l'échantillon. Sous l'effet du bombardement avec les électrons provenant de la source, des électrons de la surface de l'échantillon sont éjectés de celle-ci pour être détectés par différents capteurs spécifiques.

La figure 4.14 [114] présente les différentes éjections possibles et leurs capteurs associés peuvent être identifiés sur la figure 4.13. Les images qui seront présentées dans ce travail ont été obtenues par l'intermédiaire des électrons secondaires.

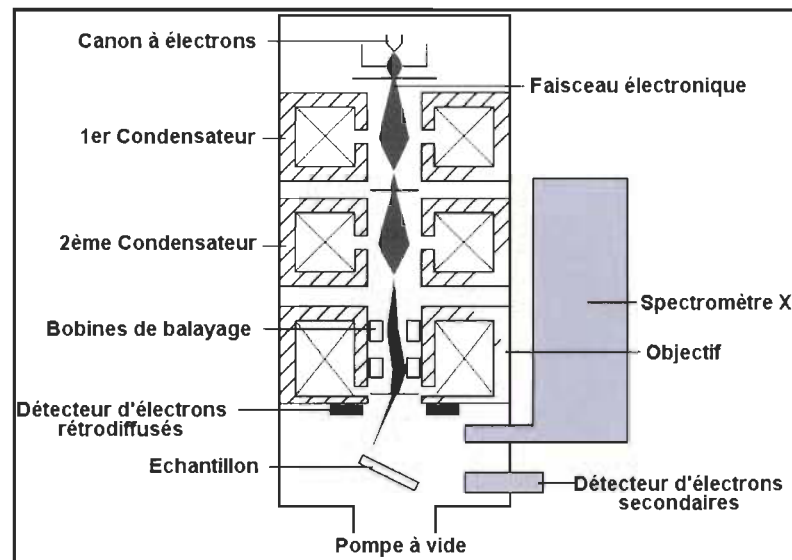


Figure 4.13 Schéma d'un microscope électronique à balayage (MEB) [114].

Un ordinateur analyse donc les électrons captés en fonction de la position et de l'intensité du rayon d'émission pour ainsi reconstituer l'image finale point par point. La résolution typique de ce genre d'appareil est de l'ordre de 0,5 à 20 nm.

4.3.2.1 Description expérimentale

Avant de passer les échantillons au microscope, il faut les métalliser avec un mélange or/platine car selon le principe d'éjection des électrons, il est primordial que la surface soit conductrice. La métallisation s'effectue dans un appareil à part entière qui permet de faire le vide autour de l'échantillon et de remplacer l'atmosphère par des vapeurs d'or ou de platine. Les échantillons métallisés sont ensuite placés dans le MEB avant de faire de vide complet de celui-ci.

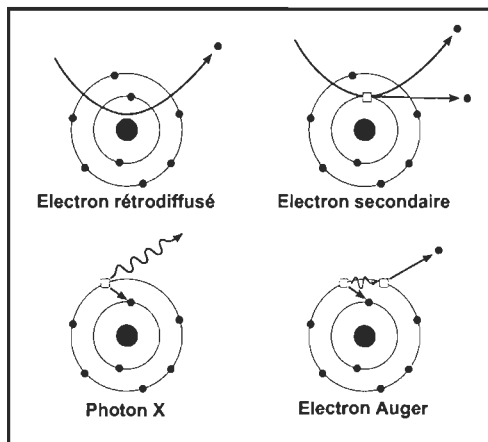


Figure 4.14 Éjections possibles des électrons de surface lors de la MEB [114].

4.3.2.2 Résultats

À moins d'avis contraire, l'ensemble des microscopies électroniques a été pris à un facteur de grossissement de 3000. Ce grossissement permet de voir des détails comme des trous, des fissures ou des aspérités sans trop réduire notre vision globale de la surface de la bille (dépôts, plaques, zones, etc.).

La figure 4.15 présente les microscopies de billes traitées avec la méthode 1. Après observation de la figure 4.15, on constate que la bille n'a pas été attaquée car sa surface semble lisse. Le lavage à l'eau n'a pas d'effet visible sur la bille.

La figure 4.15 servira donc de point de comparaison pour établir l'effet des différents traitements. La figure 4.16 illustre les microscopies de billes traitées avec la méthode 2.

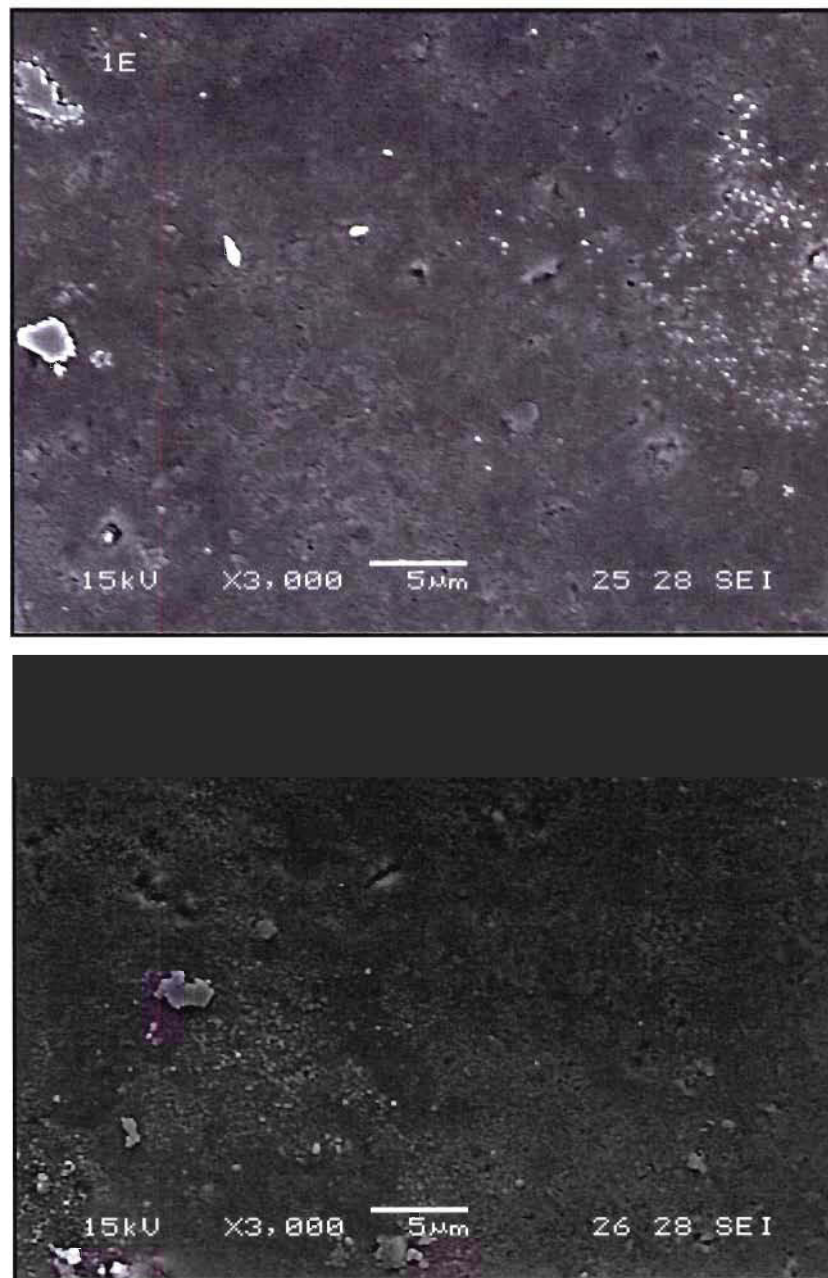


Figure 4.15 MEB des billes traitées avec la méthode 1 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.

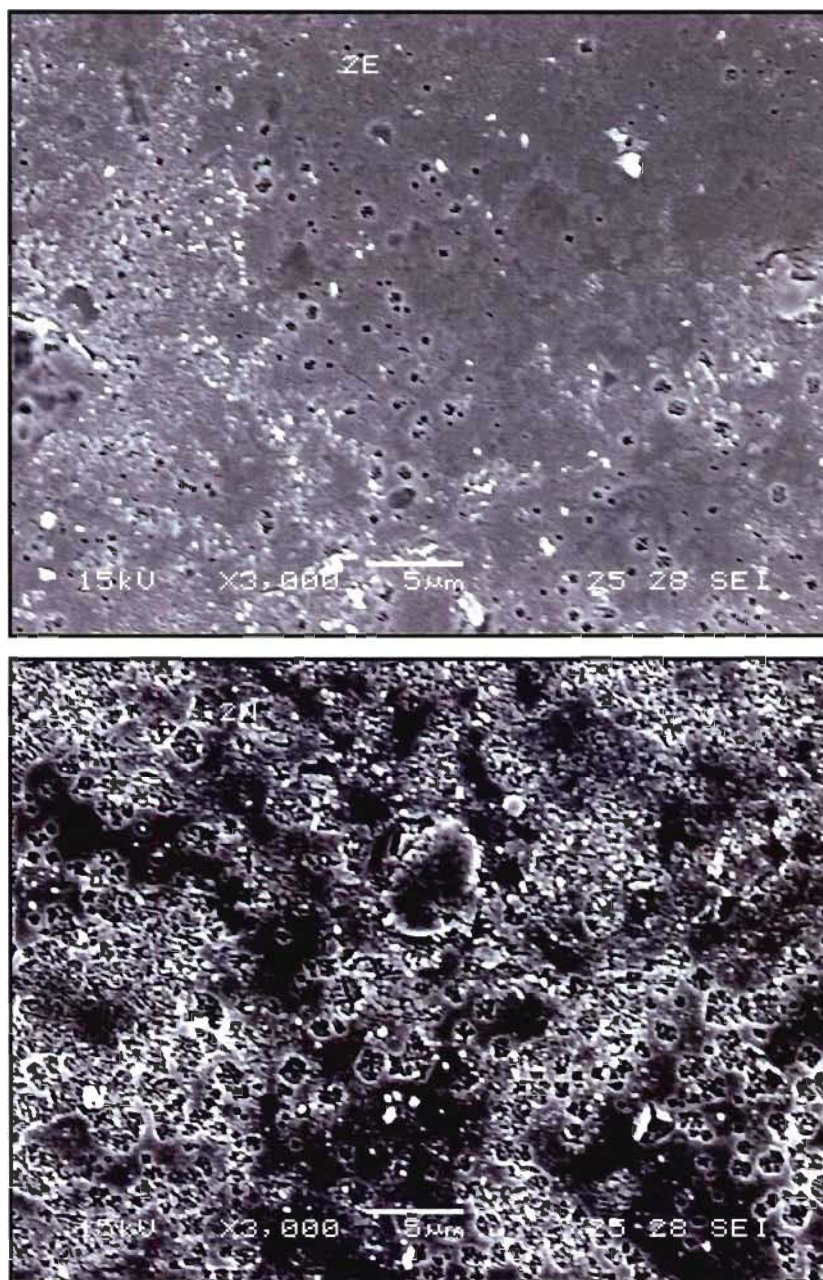


Figure 4.16 MEB des billes traitées avec la méthode 2 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.

Sur la figure 4.16, on observe quelques pores à la surface de la bille séchée à l'étuve (en haut) tandis que le reste de sa surface est relativement lisse. La surface de la bille issue du séchage à l'azote (en bas) semble avoir été plus attaquée, les trous paraissent plus larges et plus profonds.

On sait que le séchage n'a pas réellement d'influence sur la capacité d'adsorption (figure 4.11) et que la MEB observe qu'une seule bille. Il faut donc être prudent et le fait que les deux figures (azote et étuve) ne sont pas exactement identiques, n'indique pas nécessairement que l'ensemble des billes est de même. La figure 4.17 présente les microscopies de billes traitées avec la méthode 3.

Comme dans le cas de la figure 4.16, la figure 4.17 présente de nombreux trous en surface. Selon la procédure de ces deux méthodes (tableau 4.5), le point commun est la présence d'un acide dans la recette. L'acide sulfurique de la méthode 3 semble plus efficace à trouser la surface que le HCl de la méthode 2 et donc, à créer plus de nouvelle surface, riche en silanols.

Cette hypothèse est en accord avec les résultats d'angle de contact retrouvé à la figure 4.11. La figure 4.18 illustre les effets de la méthode 4 sur la surface des billes de verre.

En comparant la figure 4.18 et 4.17, on constate la présence de trous dans les deux cas sauf que la méthode 4 semble former des dépôts de surface et quelques fractures. Les dépôts et fractures en surface proviennent du traitement thermique imposé par l'eau à 100°C qui détache une certaine quantité de matière de la surface. Les fractures de surfaces sont créées lors du refroidissement des billes dans l'air. La figure 4.19 présente les microscopies de billes traitées avec la méthode 5.

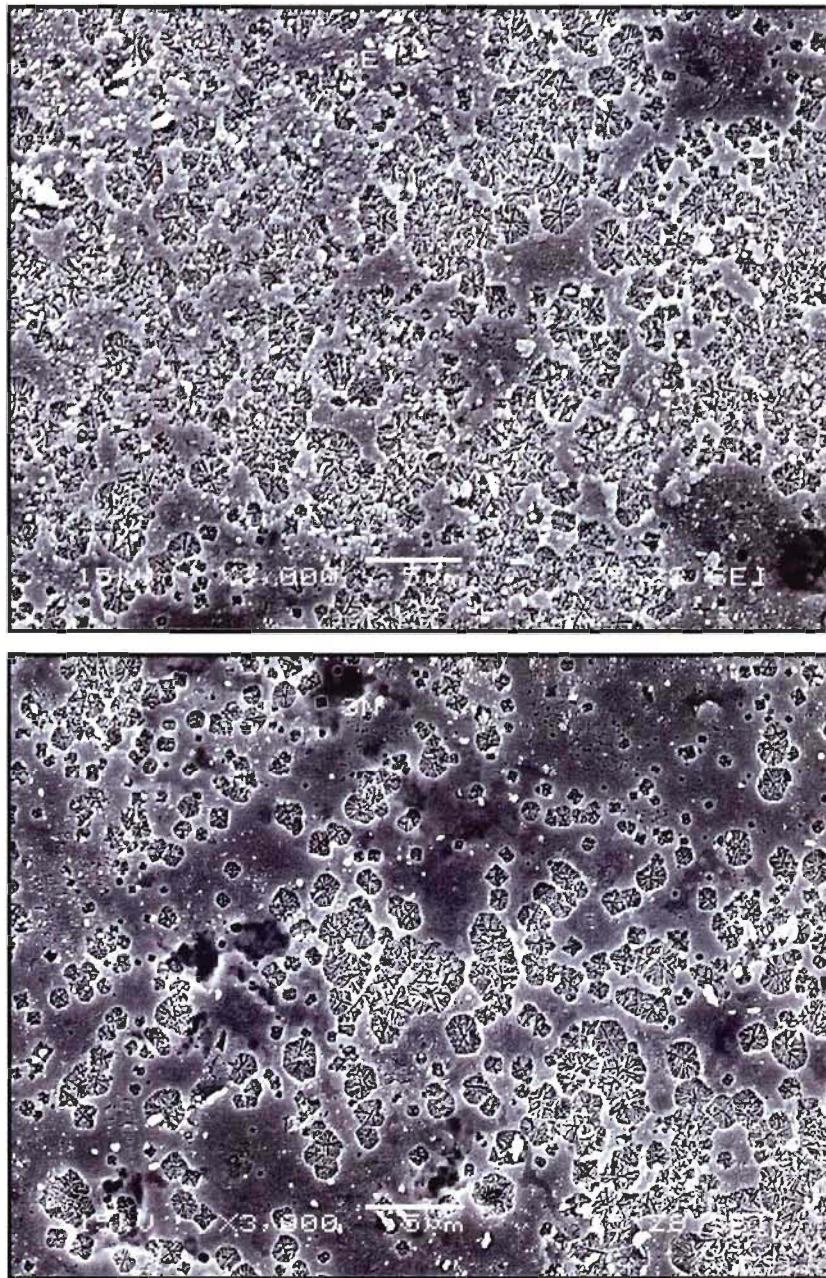


Figure 4.17 MEB des billes traitées avec la méthode 3 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.

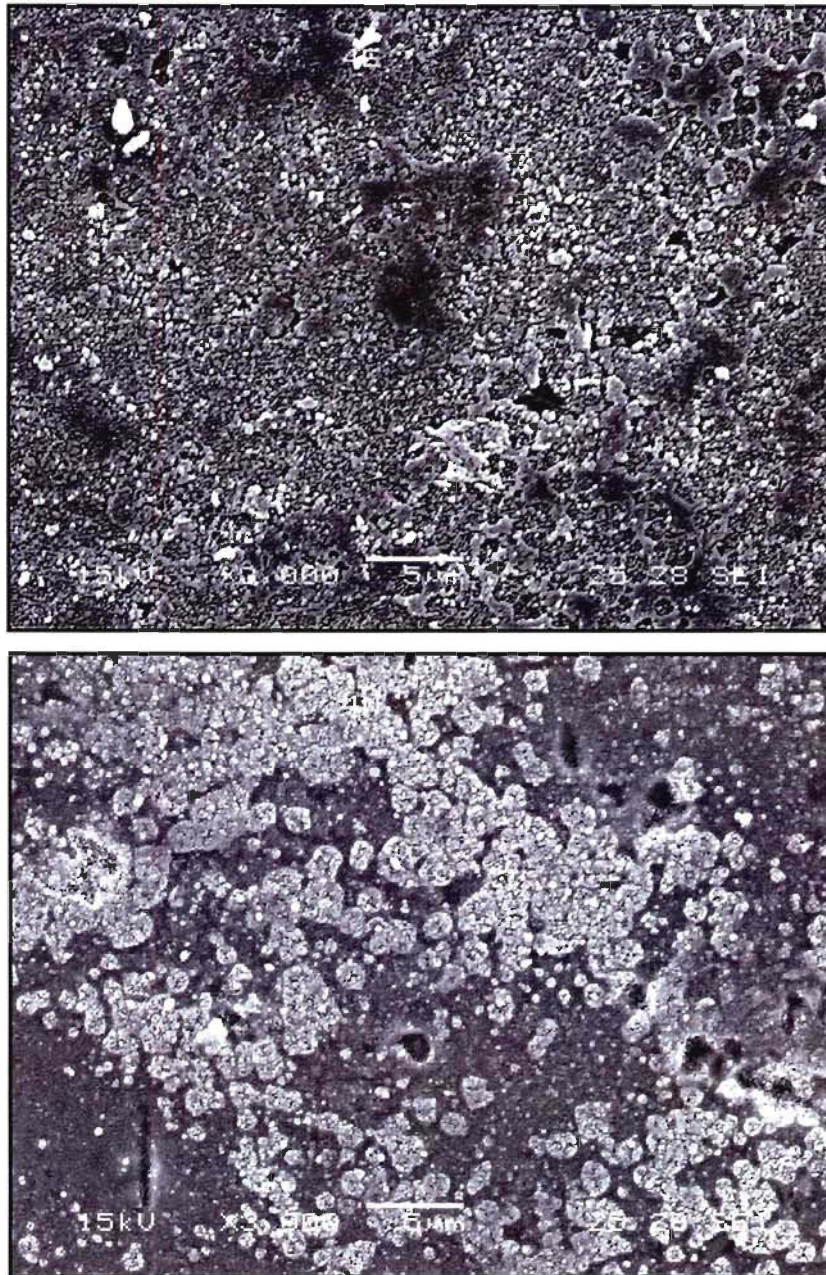


Figure 4.18 MEB des billes traitées avec la méthode 4 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.

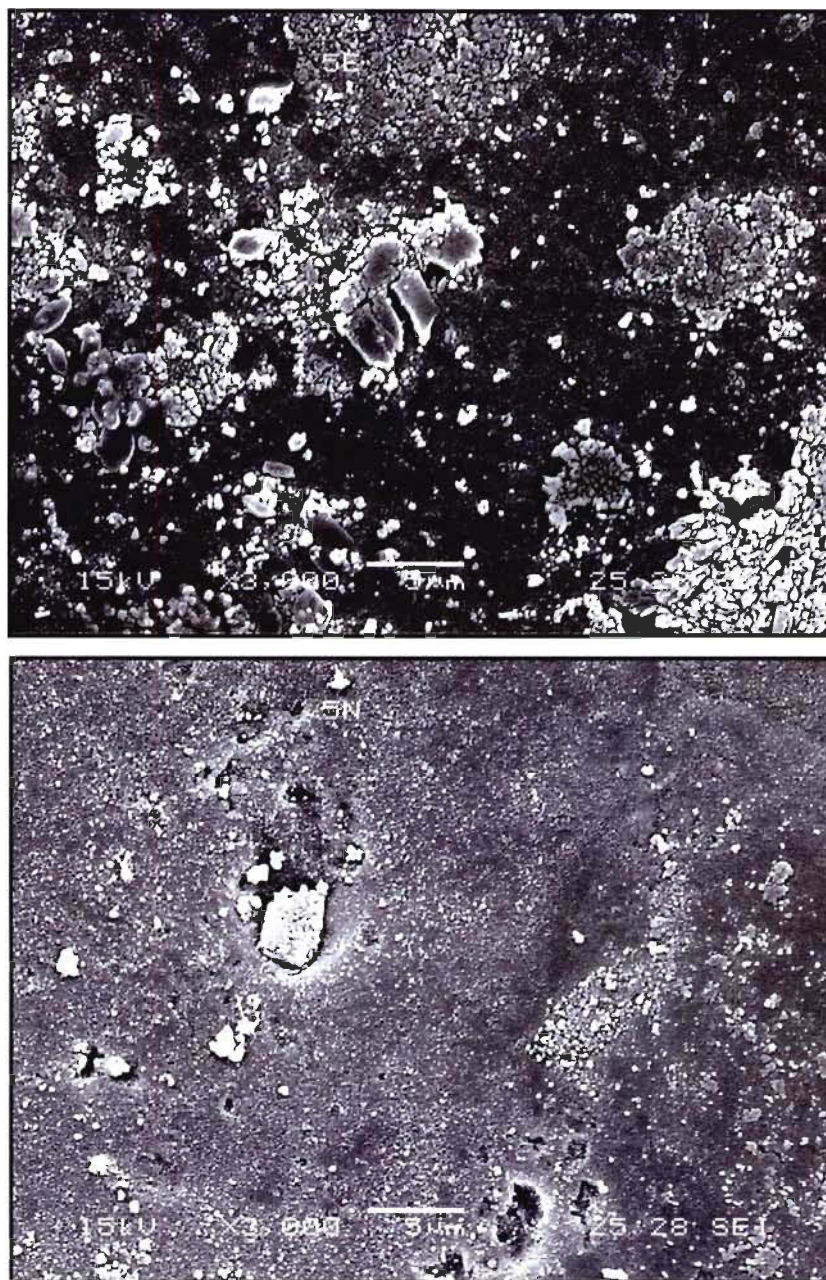


Figure 4.19 MEB des billes traitées avec la méthode 5 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.

Jusqu'à maintenant, toutes les méthodes étudiées étaient principalement à base d'acide, or, il est bien connu que des pH très basiques vont solubiliser une bonne partie de la silice et du verre [100]. Il n'est pas surprenant de voir sur la figure 4.19 une surface très lisse avec des dépôts. L'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) solubilise donc une partie de la surface, la rendant lisse. En fonction des conditions de solubilités, une certaine quantité peut ensuite précipiter en surface et former les dépôts observés. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant qui s'attaque peu à la surface du verre mais plutôt à la matière organique qui pourrait s'y trouver. L'angle de contact associé à cette méthode n'est pas le meilleur obtenu mais il est tout de même la moitié des billes originales. La figure 4.20 présente les microscopies de billes traitées avec la méthode 6 qui ajoute un acide au traitement de la méthode 5.

Comme mentionnée auparavant, la méthode 6 est un traitement supplémentaire sur les billes issues de la méthode 5. L'acide chlorhydrique remplace l'hydroxyde d'ammonium tandis que les autres conditions restent identiques. La surface présentée à la figure 4.20 possède les trous caractéristiques à l'attaque d'un acide ainsi que la surface lisse et les dépôts d'une attaque à une base. La bille séchée à l'azote (en bas) présente même de très évidentes fractures thermiques. La synergie de ces deux attaques simultanées et leurs effets sur la surface, donnent la meilleure activation de surface de toutes les méthodes étudiées. L'effet d'une attaque par une autre base, mais cette fois-ci en milieu organique est présenté à la figure 4.21.

Selon la figure 4.21, on observe les mêmes effets que la méthode 5 (NH_4OH) à une nuance près, la taille des dépôts de surface. Cette différence est probablement due à la différence de solubilité de l'eau par rapport à l'isopropanol. Comme le solvant solubilise peu de silice, celle-ci précipite rapidement sur la surface, formant de petits agrégats. Les résultats de la méthode 8 sont exprimés à la figure 4.22.

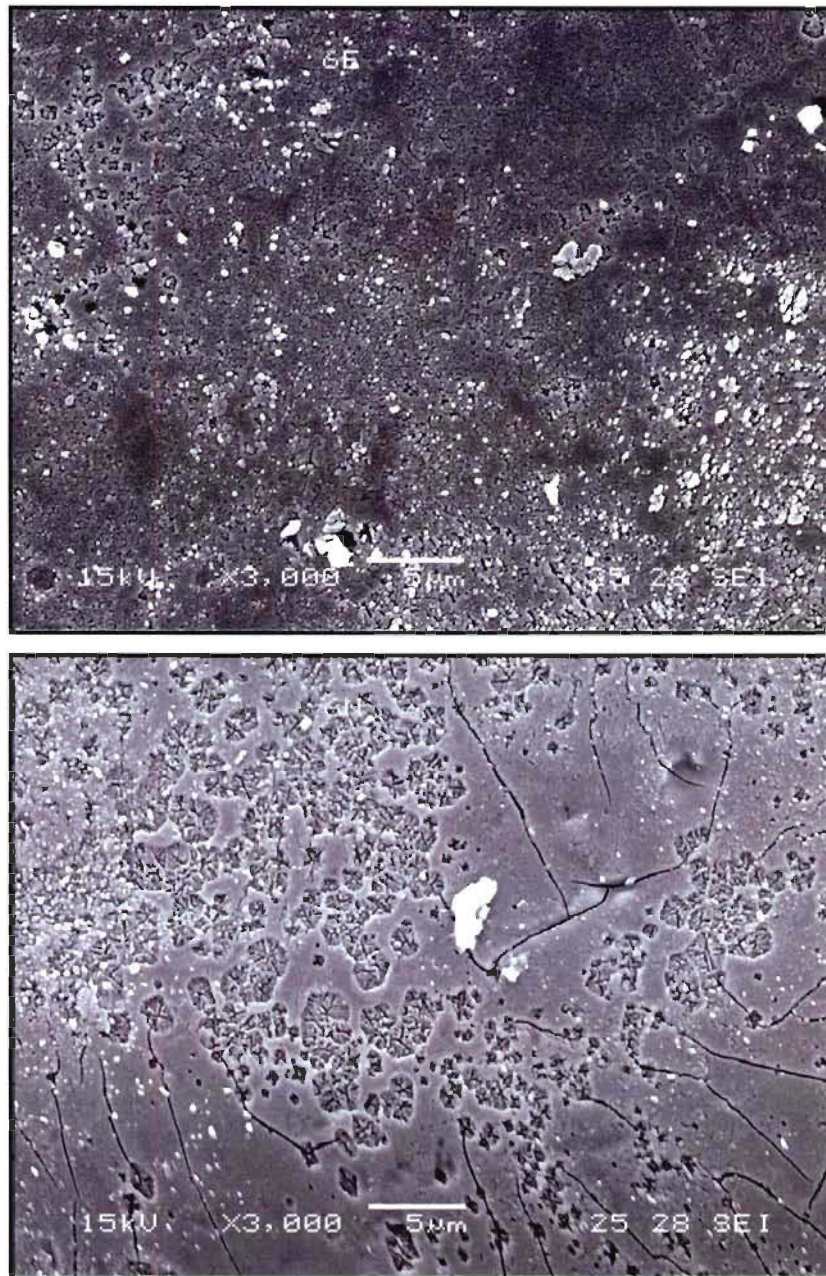


Figure 4.20 MEB des billes traitées avec la méthode 6 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.

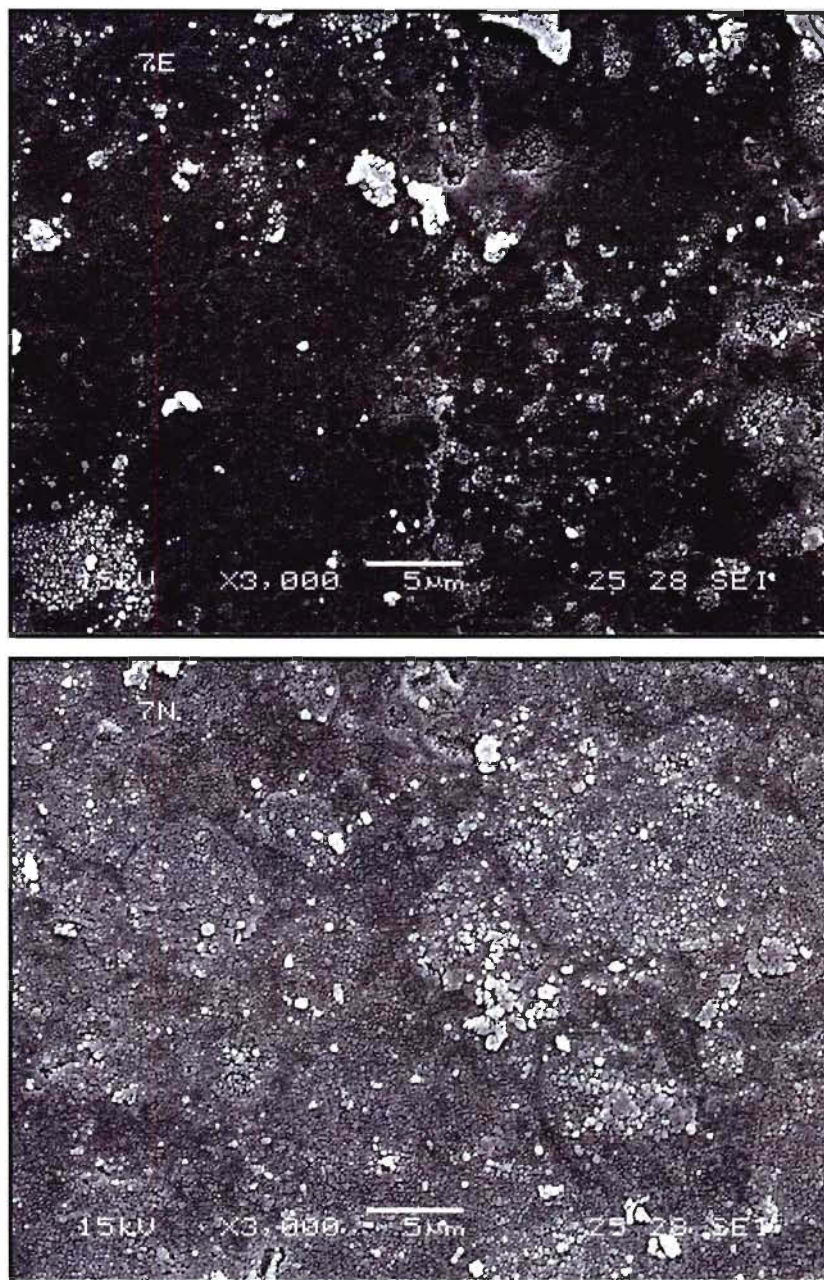


Figure 4.21 MEB des billes traitées avec la méthode 7 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.

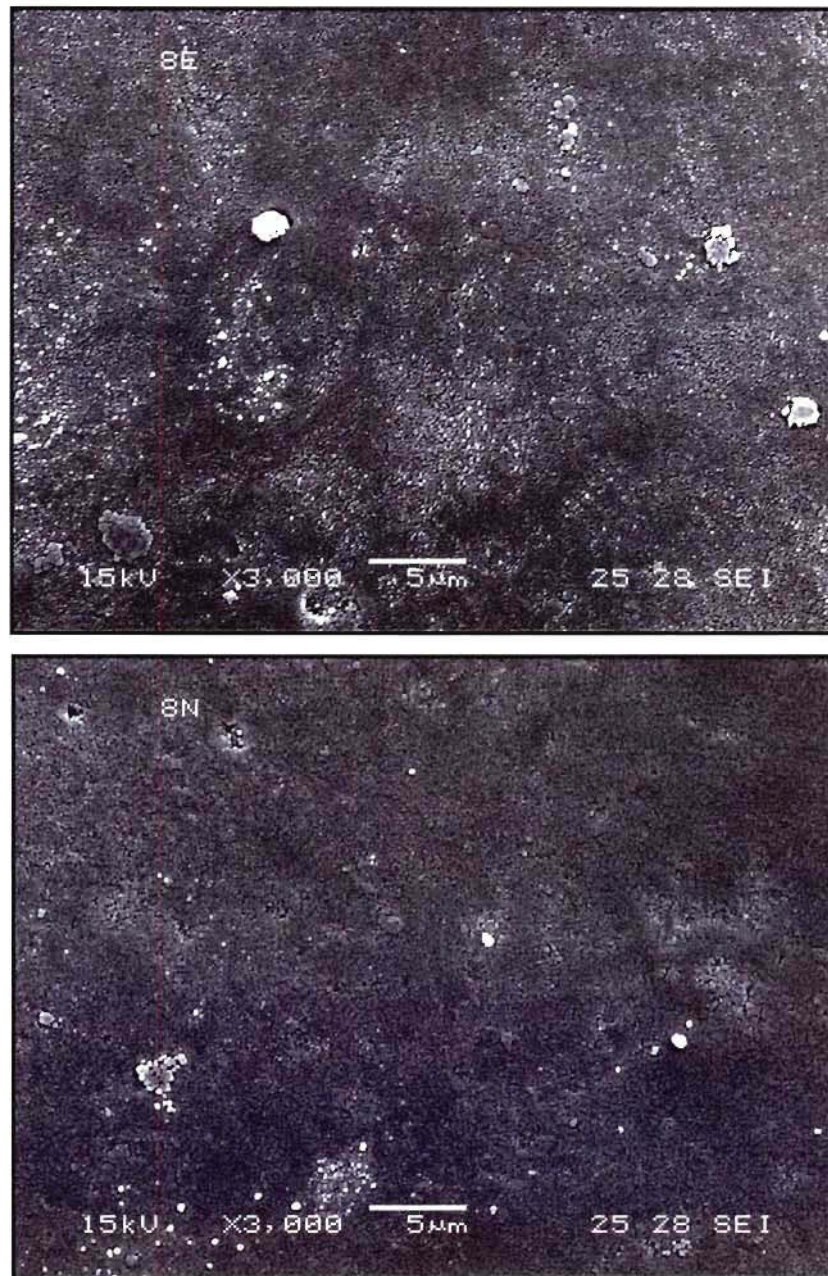


Figure 4.22 MEB des billes traitées avec la méthode 8 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.

Dans le cas de l'hydroxyde de sodium (figure 4.22), on constate que la surface semble constituée de crevasse de faible taille. En effet, elle n'est pas aussi lisse que la surface de la méthode 1 (figure 4.15) mais bien quelque peu rugueuse. Étant donné que la solubilité de l'oxyde de silice est très importante dans les solutions de NaOH, la présence de dépôts serait surprenante. La résistance aux solutions de NaOH constitue même un test de classification des surfaces ou objets de verre [100].

Les résultats d'angle de contact de la figure 4.11, donnent pour cette méthode des valeurs très faibles ou presque identiques à la bille standard. Les résultats des activations par une base semblent donc être soumis à davantage de variations expérimentales. La figure 4.23 présente la surface de billes après un traitement classique dans le domaine du verre, la solution Piranha.

Les résultats du traitement de la méthode 9 (figure 4.23) sont relativement similaires à ceux obtenus de la méthode 3 (figure 4.17). Les deux méthodes utilisent l'acide sulfurique comme ingrédient de base. Les perforations occasionnées à la surface de la méthode 9 sont toutefois plus petites car elle se base sur une bille prétraitée avec une base (méthode 8) tandis que la méthode 3 est le résultat de deux attaques acides successives. Finalement, la figure 4.24 illustre le résultat d'une attaque avec une solution commercialement utilisée en laboratoire pour nettoyer la verrerie.

On remarque sur la figure 4.24 la signature caractéristique d'une attaque acide. Ce résultat était attendu car la solution de nettoyage est composée d'un oxydant fort, le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), et d'acide sulfurique (H_2SO_4). Tout comme le peroxyde d'hydrogène, un autre oxydant, le $K_2Cr_2O_7$ n'a pas d'impact sur la surface et la majorité de l'effet est attribuable à l'acide.

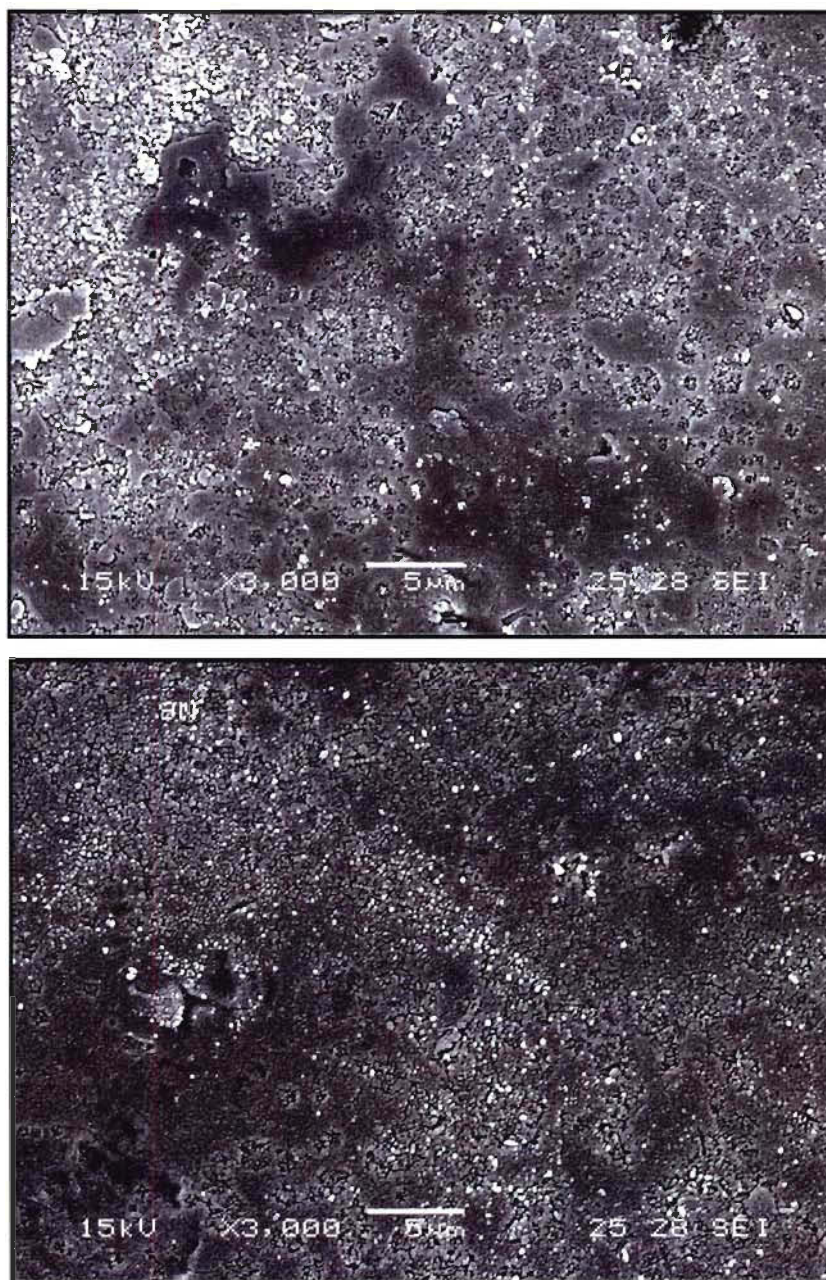


Figure 4.23 MEB des billes traitées avec la méthode 9 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.

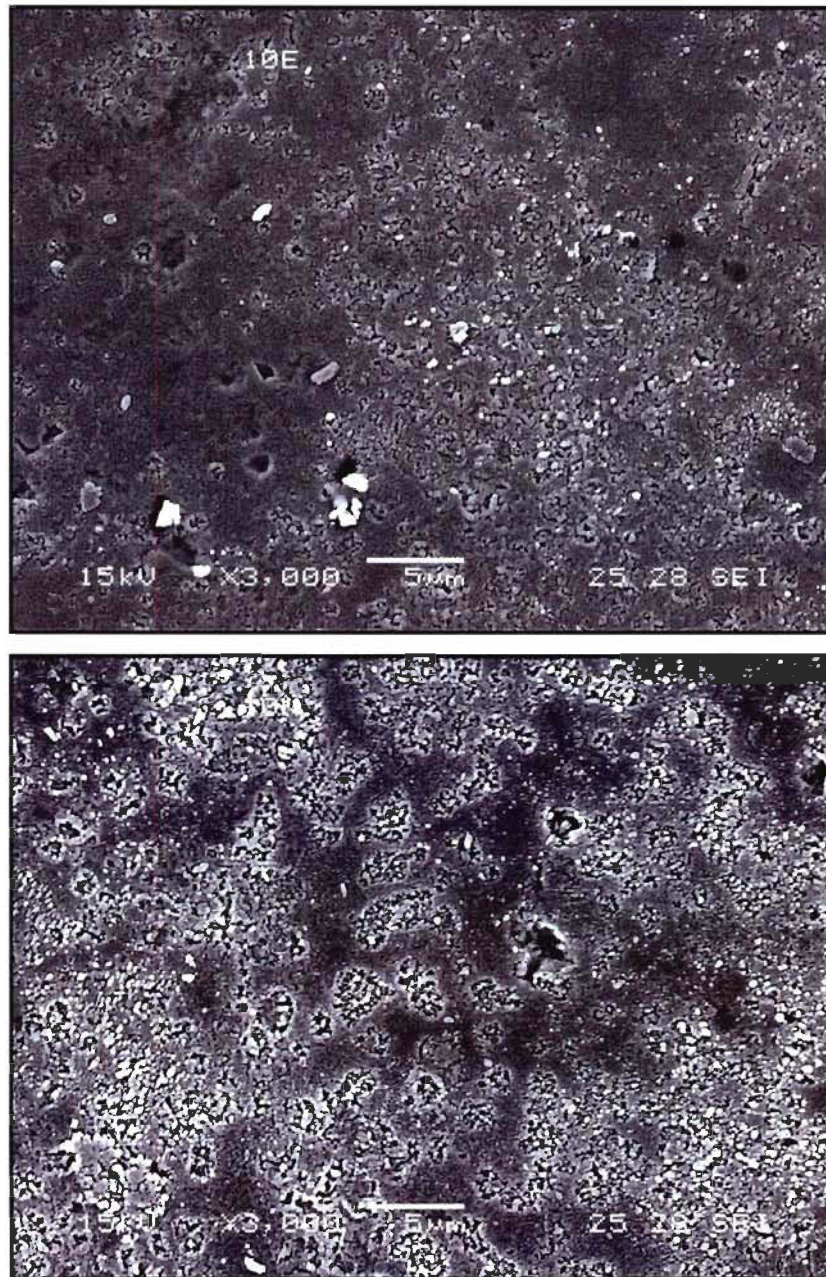


Figure 4.24 MEB des billes traitées avec la méthode 10 : en haut, séchage à l'étuve et en bas, séchage à l'azote.

En résumé, l'effet d'une attaque acide sur la surface des billes est la perforation de celle-ci et résulte en une bonne activation de surface. L'attaque d'une base quant à elle, se résume à la solubilisation de la surface et, en fonction des conditions de solubilité du solvant, à la précipitation de la silice en surface. L'angle de contact varie considérablement pour ces méthodes et est, généralement, supérieur aux méthodes se basant sur une attaque acide. La surface peut aussi être endommagée par le traitement thermique de certaines méthodes.

4.3.3 Adsorption de HDTMA en surface des billes activées

Afin de vérifier l'adsorption de HDTMA sur les billes, et par le fait même la qualité de l'activation de la surface et sa relation avec l'angle de contact, nous nous sommes basés sur les conditions expérimentales qui ont été efficaces sur des silices (section 4.2.2.2).

4.3.3.1 Description expérimentale

Nous avons donc mesuré l'adsorption de HDTMA pour des pH de 4, 6 et 9 sans ajustement de la force ionique. Ainsi, 10 g de billes de verre activées ont été placés dans 25 mL d'une solution de HDTMA à 1000 ppm. L'adsorption a été calculée à partir des lectures prises à l'aide du four au carbone qui nous a permis de déterminer la concentration du surnageant.

4.3.3.2 Résultats

Les résultats d'adsorption du HDTMA se retrouvent à la figure 4.25 pour un pH de 4, la figure 4.26 pour un pH de 6,2 et à la figure 4.27 pour un pH de 8,9.

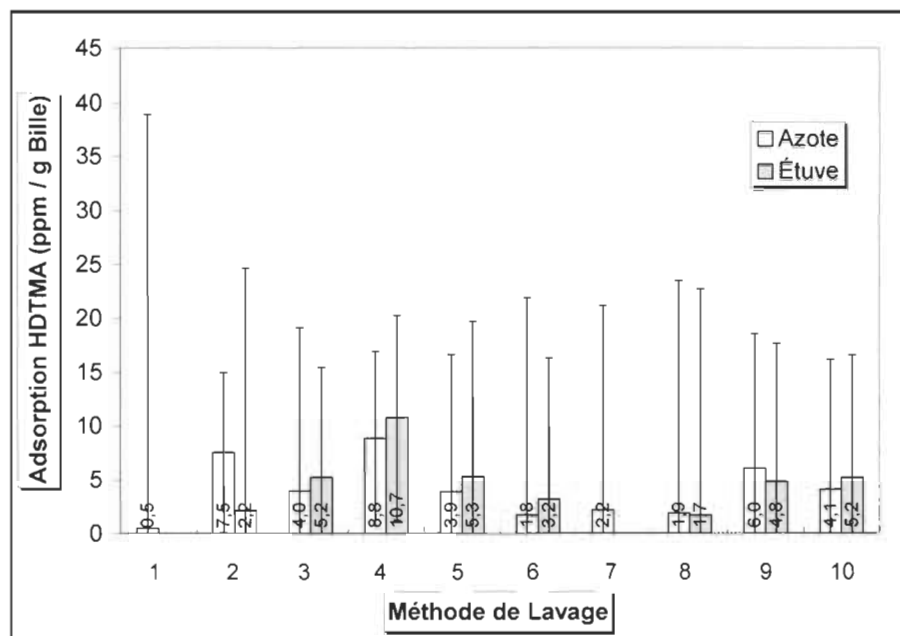


Figure 4.25 Adsorption de HDTMA sur des billes de verre activées selon les différentes méthodes (tableau 4.5) pour un pH de 4.

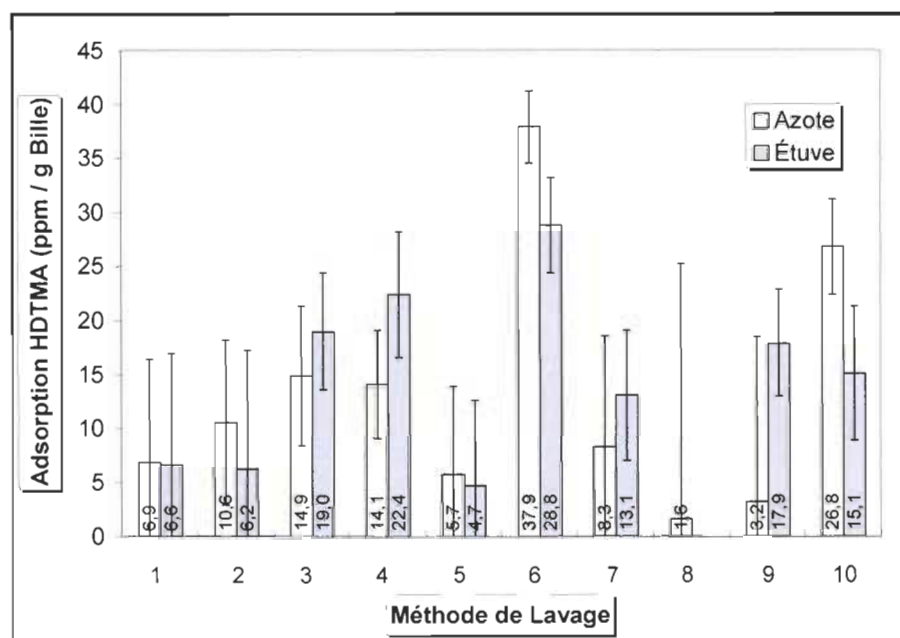


Figure 4.26 Adsorption de HDTMA sur des billes de verre activées selon les différentes méthodes (tableau 4.5) pour un pH de 6,2.

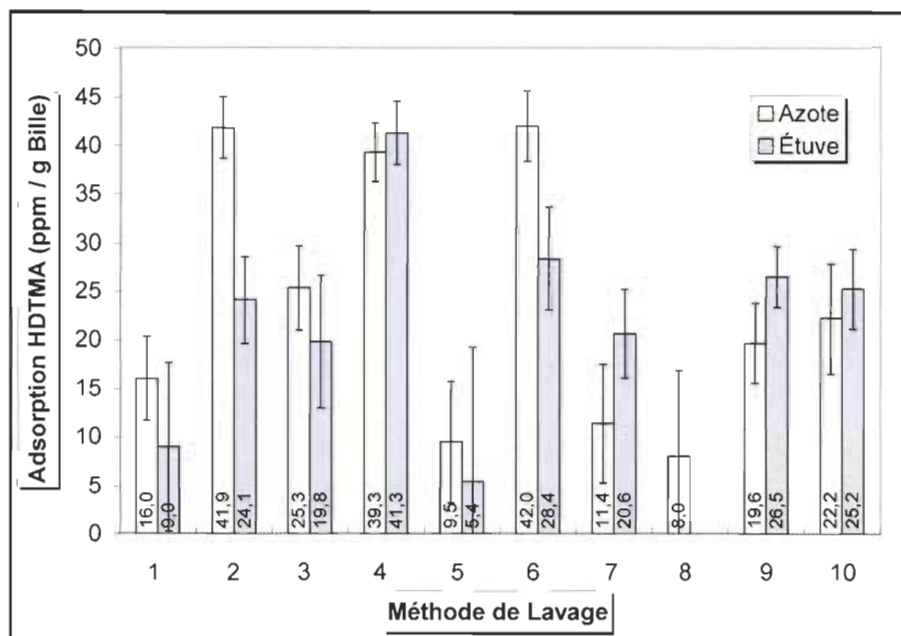


Figure 4.27 Adsorption de HDTMA sur des billes de verre activées selon les différentes méthodes (tableau 4.5) pour un pH de 8,9.

Le premier résultat apparent en regardant les trois figures est la forte variation de l'erreur expérimentale. Cette variation provient de l'appareil de mesure du carbone. Dans la plage idéale de calibration à 100 ppm, l'appareil possède une précision de mesure d'environ 20%. Plus les valeurs mesurées s'éloignent du standard de calibration, plus cette erreur augmente (figure 4.25). Malgré cette erreur expérimentale, il semble possible d'adsorber du HDTMA en surface des billes. Il est aussi clair que le pH a une influence sur la quantité adsorbée, et ce peu importe la méthode d'activation employée. Les résultats sont dans le sens de la logique car plus la solution est basique, plus la charge de surface est importante et que, par conséquent, l'adsorption sera importante. La différence d'adsorption entre 4 et 6,2 est beaucoup plus importante que l'adsorption entre 6,2 et 8,9. L'interprétation des

résultats de ces trois figures doit toutefois être nuancée par l'erreur expérimentale qui, dans le cas du pH 4, peut atteindre des proportions assez importantes.

En fonction des méthodes d'activations, les résultats obtenus aux figures 4.26 et 4.27 confirment les résultats donnés par les angles de contact. En effet, ce sont les billes issues de la méthode 6 qui ont adsorbé la plus grande quantité de tensioactif. Tel que mentionné précédemment (figure 4.11), nous remarquons que le peu de liens silanols créés lors des lavages 1, 5 et 8, s'est traduits par une faible adsorption de HDTMA. La méthode de séchage ne semble pas vraiment influencer la création de charge car pour la moitié des méthodes, le séchage à l'azote donne de meilleures adsorptions et pour l'autre moitié, les billes séchées à l'étuve donnent de meilleurs résultats. Cet écart est probablement dû à des paramètres externes aux conditions d'expérimentations ou à la variation expérimentale à proprement dite.

Il est donc possible de modifier avec succès la surface de billes de verre avec un surfactant comme le HDTMA à condition qu'elle soit préalablement activée. La méthode d'activation 6 donne les meilleurs résultats d'adsorption et d'angle de contact après activation. Nous sommes donc en mesure de faire des essais d'enlèvement de contaminant avec ces billes modifiées mais avant, nous devons vérifier la solidité de cette modification au HDTMA.

4.3.4 Désorption du HDTMA de la surface des billes activées

Afin de vérifier si la modification au HDTMA des billes est potentiellement applicable à l'enlèvement des contaminants, nous devons en vérifier sa stabilité. Étant donné que le lien entre le HDTMA et la surface est de nature électrostatique, sa solidité dans divers environnements n'est pas assurée. Nous allons utiliser le goniomètre et le four au carbone afin d'évaluer la désorption du HDTMA.

4.3.4.1 Description expérimentale

Des échantillons de billes provenant de la méthode 6 sont vidés de leurs liquides respectifs et les billes récupérées. Les billes ainsi récupérées sont ensuite rincées avec 2 L d'eau déminéralisée afin d'enlever le HDTMA qui n'a pas été adsorbé pour ensuite être déposées dans 20 mL d'eau propre. Les échantillons sont ensuite agités à nouveau pendant 12 heures.

En mesurant, avec le four au carbone, la quantité de HDTMA dans les 20 mL d'eau propre et, en sachant que la quantité initiale dans l'eau est nulle, la quantité de HDTMA décroché sera connue. De plus, en effectuant une mesure d'angle de contact à nouveau, nous pourrons comparer avec les résultats déjà obtenus.

4.3.4.2 Résultats

Suite à une modification de billes au HDTMA ayant été activées avec la méthode 6 et une mesure de la concentration dans le surnageant, nous avons établi l'adsorption de HDTMA à 0,12 mg par g de billes. Ce résultat est très similaire à ceux obtenus sur la figure 4.27 mais dans un autre système d'unités. En comparant cette valeur à la quantité de HDTMA dans le surnageant, nous pourrons ainsi calculer le pourcentage de désorption ou de relargage. La figure 4.28 compile les résultats de désorption en quantité et en pourcentage de nombreux échantillons.

À la lumière des résultats de la figure 4.28, on peut affirmer qu'une grande variabilité expérimentale semble caractériser la désorption. En effet, nous obtenons des désorptions aussi faibles que 2% jusqu'à un maximum de 71%. Ce très fort écart est en partie attribuable à l'erreur de mesure de l'appareil, vu la très faible concentration de HDTMA lue. L'efficacité du lavage des billes fraîchement exposées au HDTMA avec les 2 L d'eau déminéralisée ainsi que la force de la double couche

de tensioactif par rapport à l'agitation des échantillons est aussi une source potentielle de variation. En effectuant la moyenne de tous les essais, nous observons une désorption de 0,02 mg de HDTMA par g de bille correspondant à 18 % de désorption.

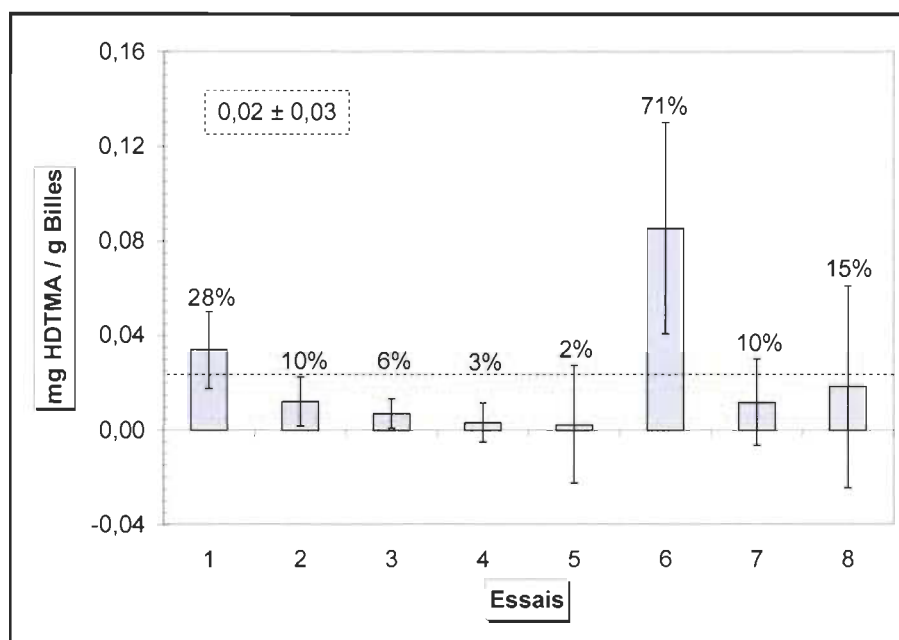


Figure 4.28 Désorption du HDTMA de la surface des billes de verres pour différentes répétitions d'une condition expérimentale.

Dans le but de corroborer ces résultats, nous avons effectué des mesures d'angle de contact sur quelques billes et les résultats sont exprimés au tableau 4.6.

Tableau 4.6 Angle de contact avant et après désorption de HDTMA

Méthode 6 + HDTMA	Angle de contact initial	Angle de contact après désorption
Séchée à l'azote	9,00° ± 1,28	49,6° ± 1,15
Séchée à l'étuve	8,82° ± 0,05	75,12° ± 1,21

Selon les résultats du tableau 4.6, on note que l'angle de contact après désorption est nettement plus élevé que celui mesuré après une activation par la méthode 6. La forte variation de l'angle de contact après désorption est une conséquence du séchage à l'air requis pour effectuer la mesure (contamination aérienne) ou de la manipulation manuelle. L'angle de contact après désorption est comparable, voire supérieur, à l'angle de contact des billes sans activation (méthode 1) de la figure 4.11. Ceci nous indique que la surface est devenue plus hydrophobe et nous permet d'affirmer que l'HDTMA est toujours accroché en surface, mais pas nécessairement orienté correctement.

En effet, si une double couche est présente, des charges positives se retrouvent à la surface des billes et l'angle de contact résultant devrait être petit. Or, on observe un angle de contact élevé, cela signifie que la surface est couverte par les queues hydrophobes. Il y a deux hypothèses qui expliqueraient cette situation. La première concerne le séchage des billes avant la mesure d'angle de contact. Comme l'air est hydrophobe, elle pourrait repousser les têtes polaires vers la surface de la bille. La deuxième concerne spécifiquement la couche du dessus, celle liée par des liens hydrophobes, du modèle de double couche de la figure 4.5 (région III et IV). Selon la littérature [106], la couche hydrophobe est plus facilement détachable que la couche liée par des liens électrostatiques. De plus, les forces de liaison électrostatiques sont fortement dépendantes de la cinétique d'adsorption, tel que démontré par la figure 4.29 [106]. Une adsorption lente favorisera la première couche de tensioactifs mais n'affectera toutefois pas la liaison de la deuxième couche.

Des expériences complémentaires seront nécessaires afin de déterminer quelle de ces hypothèses explique les résultats du tableau 4.6.

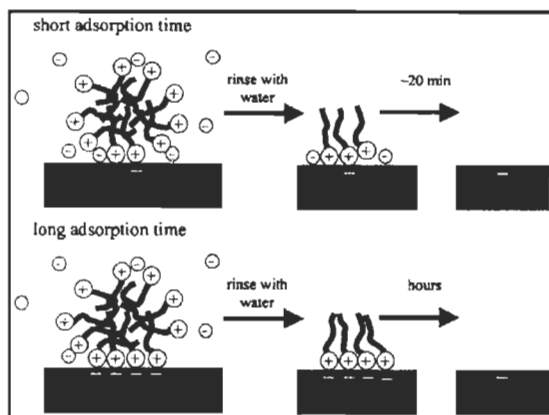


Figure 4.29 Dépendance du temps d'adsorption sur les liaisons et la désorption de HDTMA sur des silices [106].

4.3.5 Enlèvement d'acide polygalacturonique sur des billes de verre modifiées au HDTMA

Les expériences d'enlèvement de l'acide polygalacturonique à l'aide des billes de verre modifiées avec du HDTMA serviront à élucider les expériences de désorption ainsi qu'à évaluer la performance de cette modification.

4.3.5.1 Description expérimentale

Pour réaliser ces expérimentations, nous avons utilisé des échantillons de 5 et 10 g de billes modifiées au HDTMA fabriquées selon la méthode présentée aux paragraphes de la section 4.3.3. Les billes furent soumises à la méthode de lavage des mesures de désorption (4.3.4.1) et séchées à l'air pendant 12 heures. De façon similaire aux expérimentations sur silices (4.2.3), nous avons mis les échantillons en contact avec une solution de 1000 ppm de PGA et la concentration résiduelle du surnageant fut déterminée par le four au carbone. Avec la mesure en carbone de l'appareil du surnageant et sa conversion en PGA (4.2.3.1), on connaît la quantité de

PGA adsorbé. En divisant par la masse de bille, nous aurons la mesure d'adsorption spécifique de PGA par celles-ci.

4.3.5.2 Résultats

Les résultats des essais d'adsorption du PGA par le four au carbone se retrouvent au tableau 4.7.

Tableau 4.7 Enlèvement du PGA par les billes modifiées au HDTMA

Masse de billes (g)	Adsorption de PGA (mg / g billes)	Moyenne d'adsorption (mg / g billes)
5	-0,85	$-0,29 \pm 0,40$
	0,11	
	-0,23	
	-0,30	
10	-1,64	$-1,22 \pm 0,48$
	-1,34	
	-0,56	
	-0,77	
	-1,25	
	-1,79	

On constate que l'adsorption de PGA est très faible, voire inexistante. En moyenne, les résultats du tableau 4.7 nous indiquent même qu'il y a plus de carbone dans le surnageant à la fin de l'expérimentation qu'initialement. Il semble donc qu'une quantité supplémentaire de HDTMA se décroche de la surface et contamine le surnageant. L'hypothèse du détachement de la couche hydrophobe semble donc expliquer le phénomène rencontré.

Malgré les résultats positifs (4.2 et 4.3), la modification des billes de verre par un agent tensioactif ne saura répondre à nos besoins. Le détachement des molécules de la double couche hydrophobe empêche toute considération de modification par cet agent de couplage. Le travail n'est tout de même pas vain car les études d'activation de surface des billes (4.3.1 et 4.3.2) ont démontré l'importance de ce traitement sur la quantité de groupement silanols en surface. La modification par un agent de couplage n'ayant pas recours à cette méthode de fixation (double couche) fera l'objet d'une prochaine étape.

4.4 Modification de bille de verre par un organosilane

Les modifications de billes par des molécules d'organosilanes se basent sur des liaisons covalentes et non pas sur des liaisons électrostatiques comme les tensioactifs. De façon analogue à la modification de surface avec un tensioactif, les silices sont très utilisées comme support de base pour de nombreux greffons. Les applications sont aussi variées que nombreuses et dépendent fortement du type de greffon envisagé.

L'enlèvement des ions métalliques [115], la production de silices hydrophobes [116,117] et l'utilisation comme agent de départ en polymérisation [118] sont seulement quelques exemples d'utilisation de silices modifiées par greffage. Dans le cas plus spécifique du verre, la préparation de verre conducteur d'électricité [119], l'augmentation de l'efficacité de renfort des fibres de verre dans une matrice polymérique [120], l'immobilisation d'enzyme [121], l'hydrophilisation [122] et l'utilisation comme agent de départ en polymérisation [123] représentent quelques domaines d'application de cette technique.

Tel que mentionné à la section 3.2, l'utilisation de greffons pour l'enlèvement de différents contaminants est déjà utilisée avec succès. Pour l'acide humique, les greffons 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTS) [83,84] et l'hydrochlorure de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (EDC) [84] ont donné de bons résultats. Une autre étude [85] montre une bonne capacité d'enlèvement du PGA par un greffage de chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium sur des silices colloïdales.

Pour des raisons pratiques, de disponibilité et de comparaison dans la littérature, nous utiliserons le APTS illustré à la figure 4.30. Le APTS présente trois groupements éthoxy qui sont reliés à une molécule de silice. Une chaîne carbonée, qui complète les liaisons avec la silice, se termine par une amine primaire qui, dans les bonnes conditions de pH, se protonera. En effet, le groupement NH_2 est sous forme NH_3^+ pour des pH inférieurs au pKa de 10 [124].

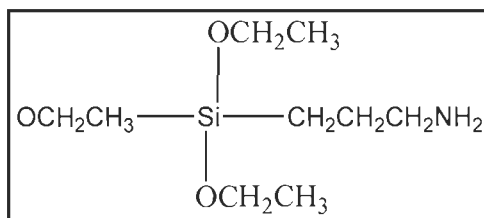


Figure 4.30 Structure chimique du 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTS).

Dès que le APTS se retrouve dans l'eau, les groupements éthoxy s'hydrolysent pour former des groupements hydroxyles (OH). Le APTS hydrolysé peut ensuite se fixer par condensation (équation 4.1) avec les groupements OH de la surface du verre pour ainsi former un lien siloxane (Si-O-Si). Le processus de greffage est présenté schématiquement à la figure 4.31 [125].

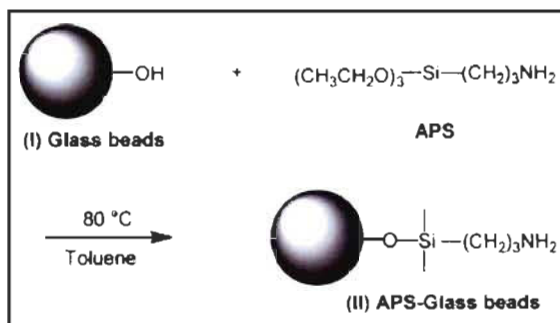


Figure 4.31 Schématisation du greffage de APTS sur du verre [125].

4.4.1 Greffage de APTS sur des billes de verre

4.4.1.1 Description expérimentale

En étudiant attentivement la littérature, le greffage au APTS s'effectue habituellement en milieu organique mais quelques études l'ont aussi utilisé en milieu aqueux. En effet, des études rapportent des résultats concluants dans le toluène [125,126] et dans l'eau [127]. Nous utiliserons donc deux conditions expérimentales mentionnées dans ces deux études, soit 1 % en poids de APTS dans le toluène et 10 % en poids de APTS dans l'eau, le tout à 25°C pendant 24 h [127]. Les expériences à l'eau seront ajustées à un pH de 9 afin de maximiser la charge de surface du verre et l'hydrolyse du APTS. Ainsi, nous ajouterons 10 g de billes à 22,36 g de toluène contenant 0,226 g de APTS et 5 g de billes à 19,48 g d'eau contenant 525 μL de APTS. La surface des billes est activée conformément à la méthode 6 du tableau 4.5.

Après la période d'attente, les billes au toluène sont soumises à 2 lavages successifs au toluène, 1 lavage à l'eau déminéralisée et 1 lavage à l'éthanol tandis que les billes à l'eau sont soumises à 2 lavages successifs à l'eau déminéralisée. Les billes sont ensuite séchées à l'air libre avant les analyses.

Dans le cas des expériences au toluène, nous ne pourrions pas mesurer l'adsorption par le four au carbone mais uniquement par angle de contact. En quantité, la baisse de carbone provenant de l'adsorption du APTS est très faible par rapport au carbone du solvant, le toluène. Cette situation saturerait le capteur du four au carbone et donnerait des résultats imprécis.

La spectroscopie infrarouge, habituellement utilisée dans ce genre de modification de surface, est impraticable compte tenu de la taille des billes qui reflètent le laser et atténue fortement la résolution de l'appareil. L'angle de contact constitue donc la seule option possible dans le cas du toluène et, par souci de comparaison, constituera la seule mesure effectuée avec les solutions aqueuses.

4.4.1.2 Résultats

La figure 4.32 résume les résultats d'angle de contact sur les billes de verre modifiées à l'aide du APTS. À la lumière de ces résultats, on observe une modification des caractéristiques de surface des billes.

En effet, l'angle de contact passe d'environ 16° à 79° dans le cas de l'eau et 66° dans le cas du toluène. L'augmentation d'angle de contact est attendue car lors du séchage des billes, l'amine primaire perd sa charge et la chaîne carbonée devient prédominante.

Qualitativement, nous pouvons affirmer que nous avons greffé des molécules de APTS à la surface des billes de verre mais, à partir des mesures actuelles, il nous est impossible de déterminer la quantité réelle. Dans le but d'essayer de quantifier ce greffage, des expériences d'adsorption d'un contaminant type ont été entreprises.

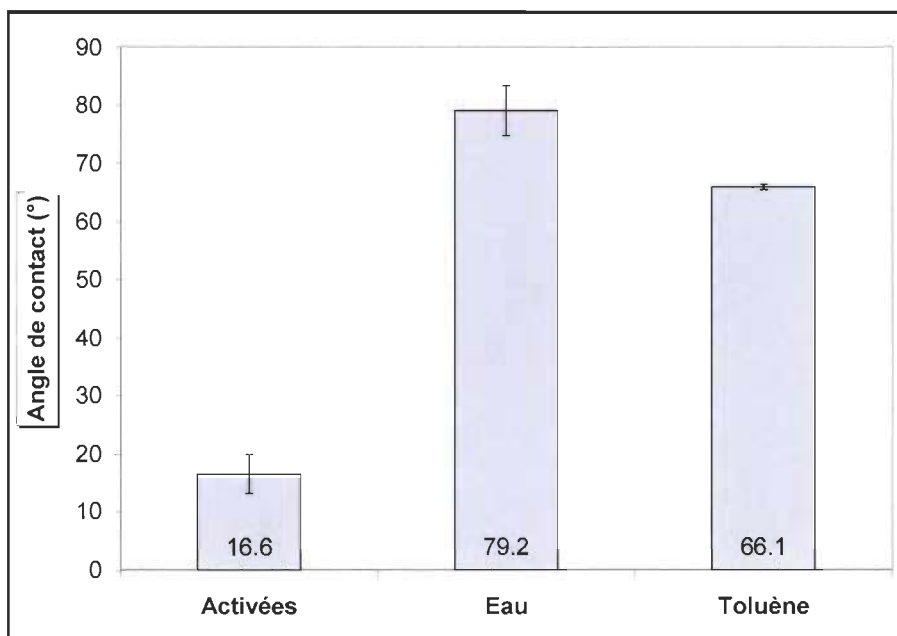


Figure 4.32 Angle de contact de billes de verre activées selon la méthode 6 et modifiées au APTS.

4.4.2 Enlèvement d'acide stéarique sur des billes de verre modifiées au APTS

Compte tenu des limitations de mesure de l'adsorption ou du rendement de greffage du APTS sur la surface des billes de verre, nous nous servirons des études d'enlèvement d'un contaminant afin d'évaluer la performance de cette modification. La présence d'acide stéarique dans les eaux de procédé d'une machine a déjà été démontrée [9] et son adsorption nous servira de preuve indirecte au greffage sur APTS, tout comme dans le cas de l'étude de référence [127].

L'acide stéarique est un acide gras de la même famille que l'acide polygalacturonique étudié précédemment. Cet acide est constitué d'une chaîne carbonée linéaire avec un groupement terminal acide ($-\text{COOH}$) tel qu'illustré à la figure 4.33. L'acide stéarique est soluble en milieu alcalin comme fait foi son pK_a d'environ 10,15 [128].

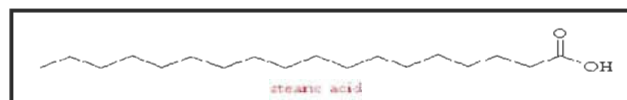


Figure 4.33 Structure chimique de l'acide stéarique.

La réaction entre une surface modifiée au APTS et l'acide stéarique ne se base pas sur des interactions électrostatiques telles que d'écrites dans le cas du PGA et des tensioactifs, mais bien sur des interactions de Van de Waals.

Afin de permettre la solubilisation de l'acide stéarique, nous devons la mettre dans des conditions de solution basique supérieure à son pKa de 10 [128]. Dans ces conditions, la littérature [124] nous indique que le APTS sera sous une forme non ionique, car l'amine primaire est sous forme NH_2 (figure 4.31). Les interactions ne peuvent donc pas être de natures électrostatiques, mais devront reposer sur d'autres types d'interactions.

Les interactions électrostatiques entre le APTS et le PGA seraient très similaires à la figure 4.34 [83] qui décrit la fixation d'acides humiques.

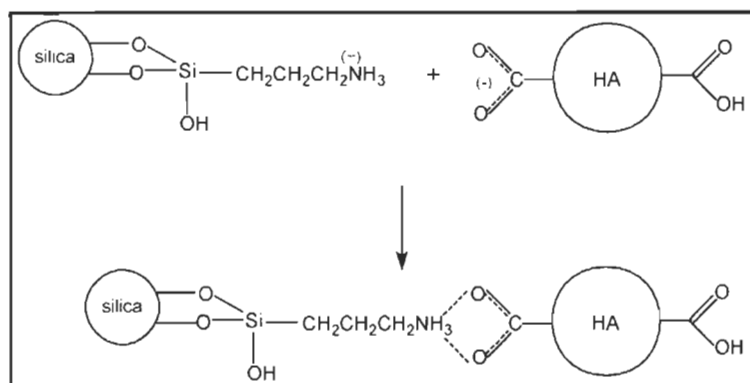


Figure 4.34 Mécanisme de fixation d'acides humiques par le APTS [83].

4.4.2.1 Description expérimentale

Tel que mentionnée précédemment, une solution d'acide stéarique à 100 ppm fut préparée par dissolution dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 0,1 M. Le pH naturel (environ 13) de la solution fut conservé afin de s'assurer que les molécules d'acide stéarique sont complètement dissoutes.

Les expérimentations consistaient à plonger 10 g de billes modifiées dans le toluène et 5 g de billes modifiées dans l'eau, dans 25 mL d'une solution d'acide stéarique à 100 ppm. Les échantillons ont été placés sous agitation pendant 12 h et la concentration d'acide stéarique a été déterminée par un titrage au polyadmac avec l'aide d'un appareil Mutek PCD-03. Cet appareil permet d'effectuer des titrages automatisés jusqu'au point isoélectrique et, avec un titrant standardisé, d'en déduire la quantité de charges en présence. Avec l'aide d'une courbe de calibration (équation 4.2), nous pouvons ainsi faire la correspondance entre la quantité de polyadmac consommée et la quantité d'acide stéarique.

$$\text{Acide stéarique (ppm)} = 26,94 \times \text{polyadmac (mL)} + 0,91 \quad (4.2)$$

4.4.2.2 Résultats

Les résultats des essais d'adsorption de l'acide stéarique par des billes de verre modifiées par greffage de APTS se retrouvent au tableau 4.8. Selon ces résultats, on constate qu'il y a adsorption similaire d'acide stéarique selon les deux conditions expérimentales de greffage. Comme stipulé dans l'introduction de la section 4.4.2, les interactions entre le APTS et l'acide stéarique ne sont pas électrostatiques compte tenu des conditions de pH (environ 13) des essais d'adsorption. Les forces d'interactions ne sont pas covalentes car il n'y a pas de lien possible entre les deux molécules. Les forces de Van der Waals sont donc la seule interaction envisageable et

elles sont caractérisées par des forces électriques de faible intensité. Ces liaisons sont de même nature que la double couche de HDTMA présentée aux sections 4.2 et 4.3 de ce travail. Une étude de Danov et al. [129] renforce cette hypothèse en rapportant que le profil d'adsorption d'acide gras avec un tensioactif modèle est de nature Van der Waals.

Tableau 4.8 Adsorption d'acide stéarique par des billes modifiées par greffage de APTS

Conditions greffage APTS	Acide stéarique initial (ppm)	Acide stéarique adsorbé (ppm)	Acide stéarique adsorbé (mg / g bille)
Toluène	100	53,19	0,12
Eau, pH 9	100	36,46	0,15

Bien que relativement faibles, les adsorptions au tableau 4.8 nous permettent de conclure qu'il y a modification de la surface des billes par greffage de APTS. Cependant, la faible quantité d'acide stéarique enlevée nous concerne par rapport à la capacité mentionnée par des études sur silices [127]. Cette étude conclut à des adsorptions d'acide oléique, similaire en structure à l'acide stéarique, avec des silices modifiées au APTS d'environ 200 mg / g de silice. Ce qui est très loin de la capacité de nos billes modifiées.

Il est bien connu que la surface spécifique d'une sphère diminue avec l'augmentation du diamètre de celle-ci. Les billes de 3 mm de diamètre utilisées ici possèdent donc une très faible surface spécifique par rapport aux silices de l'étude [127]. Afin d'augmenter la capacité d'adsorption des billes de verre, nous proposons d'augmenter la surface des billes à l'aide d'une méthode de Stöber modifiée.

4.5 Augmentation de la surface spécifique de bille de verre par une méthode de Stöber modifiée

La méthode de Stöber est un procédé de fabrication de silice à partir de l'hydrolyse et la condensation de tétraéthylorthosilicate (TEOS) dans un milieu organique (méthanol ou éthanol) en présence d'eau et d'ammoniaque [130]. Le TEOS (figure 4.35) sert de source de silice, l'eau pour l'hydrolyse et l'ammoniaque comme catalyseur.

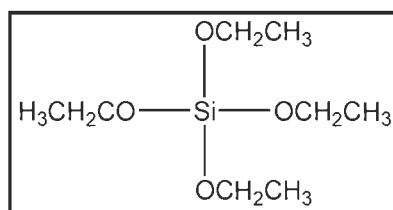


Figure 4.35 Structure chimique du tétraéthylorthosilicate (TEOS).

La première étape de la réaction de Stöber est l'hydrolyse aqueuse de la molécule de TEOS [130] et elle est illustrée par la figure 4.36. Comme on peut y remarquer, l'hydrolyse transforme les groupements éthoxy (OCH_2CH_3) en hydroxyles (OH) tout en produisant de l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

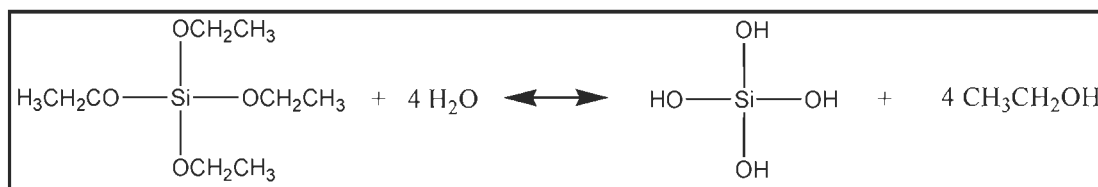


Figure 4.36 Hydrolyse du TEOS.

Le TEOS hydrolysé réagit ensuite avec une autre molécule pour former le lien siloxane (Si-O-Si) par condensation d'eau (figure 4.37). La succession des réactions de condensation crée donc la matrice caractéristique des silices. La structure habituelle de la silice est un arrangement de tétraèdres liés entre eux à leur sommet. Ultimement, les molécules de silices de surface conserveront leurs groupements OH (silanols) et formeront la charge mesurée.

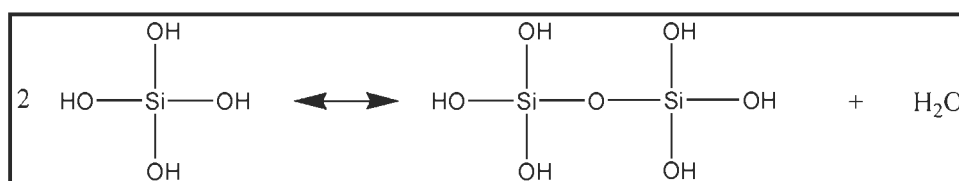


Figure 4.37 Condensation de molécules de TEOS hydrolysés.

La réaction peut être initiée à partir de groupements OH de la molécule de TEOS ou bien d'un silanol déjà existant (silice, verre, etc.).

4.5.1 Modification de silice avec du tétraéthylorthosilicate (TEOS)

Dans le but de déterminer les conditions expérimentales de cette méthode, nous avons effectué des expérimentations sur des silices. Les silices possèdent déjà une grande surface spécifique et une augmentation par la méthode de Stöber ne pose pas un grand intérêt autre qu'académique. Toutefois, la taille et les caractéristiques des silices, contrairement au verre, les rendent plus faciles d'analyse. En effet, des mesures de charge de surface par potentiel zêta et de taille par réflectométrie au laser seront effectuées sur les silices, ce qui serait impossible sur les billes de verre.

4.5.1.1 Description expérimentale

En s'inspirant de la méthode de Stöber, nous avons choisi d'ajouter 3,75 mL de TEOS dans 75 mL d'une solution de silice à 2 %. Le ratio en poids TEOS/Silice est donc de 2,33. L'agitation a été effectuée dans des éprouvettes de polypropylène pendant 24 h à 25°C. Le pH de la solution est quasiment identique à l'eau utilisée (pH 6,5). Aux fins de lecture sur l'appareil Malvern Zetasizer, nous avons effectué une dilution à 1 %. Cette dilution ne changera pas la charge de surface mais uniquement la fréquence des particules que le capteur de l'appareil détecte.

Les silices originales, sans modification, ont été soumises au même traitement d'agitation afin de servir de point de comparaison.

4.5.1.2 Résultats

Le tableau 4.9 résume les différents résultats obtenus à l'aide de l'appareil de mesure de charge de surface. Rappelons que le potentiel Zêta est le potentiel à la surface de la molécule et qu'il est relié à sa charge. Plus la valeur du potentiel est élevée, plus la charge est grande et plus la fixation d'autres molécules est possible.

Tableau 4.9 Potentiel zêta de silices modifiées selon une méthode inspirée de Stöber

Essai	Potentiel Zêta (mV)	Potentiel Zêta moyen (mV)
Originale (native)	-18,39	-18,46 ± 0,07
	-18,46	
	-18,52	
Modifiée par Stöber	-26,05	-26,92 ± 0,82
	-27,67	
	-27,03	

En analysant les résultats du tableau 4.9, on remarque que la valeur absolue du potentiel Zêta est plus grande pour la silice modifiée à l'orthosilicate que pour la silice native. La silice modifiée est donc plus chargée. On voit également que le potentiel est négatif, donc que la charge de surface est négative conformément à la théorie des oxydes. On constate également que l'erreur de mesure s'avère relativement petite pour les deux silices.

Afin de déterminer si l'augmentation du potentiel Zêta est due à une augmentation de charge ou tout simplement à une augmentation de taille, nous avons réalisé des analyses de taille sur les silices. Le Zetasizer, permet également la mesure de la taille des particules. Les résultats de mesure des tailles sont donnés au tableau 4.10.

Tableau 4.10 Taille de silices modifiées selon une méthode inspirée de Stöber

Essai	Taille (nm)	Taille moyenne (nm)
Originale (native)	292,7	290,6 ± 4,6
	293,7	
	285,3	
Modifiée par Stöber	290,7	291,3 ± 2,6
	294,1	
	289,1	

Étant donné que les résultats exprimés au tableau 4.10 sont identiques pour les deux silices, nous pouvons conclure que l'augmentation du potentiel Zêta est causée par une augmentation de la densité de charge. Ces résultats sont intéressants dans une optique d'application aux billes de verre et cette démarche constitue la prochaine étape d'expérimentation.

4.5.2 Modification de billes de verre avec du tétraéthylorthosilicate (TEOS) et des silices

L'idée générale de cette démarche consiste à « coller » en surface des billes de verre, des particules plus petites, les silices, dans le but d'augmenter la surface spécifique ou la charge de surface. La « colle » est la molécule de TEOS mentionnée précédemment. Nous savons déjà que les silices possèdent une bonne capacité de modification ainsi qu'une surface spécifique intéressante. Nous utiliserons les résultats de la section précédente afin de déterminer les conditions expérimentales.

4.5.2.1 Description expérimentale

De la littérature, on retrouve généralement deux conditions de temps et de température : 18 h à 20°C ou 3 h à 85°C. La valeur du pH varie d'une expérimentation à l'autre mais il se situe entre un pH de 5 et un pH de 9. En conservant la quantité de silice constante, 75 mL d'une solution à 2 % en poids, nous avons effectué les synthèses présentées au tableau 4.11.

Nous avons fait varier le pH de 6 à 9, la quantité de TEOS ajouté de 1,5 g (environ 2 % en poids) à 5 g (environ 6,5 % en poids), l'ordre d'addition ainsi que la quantité ajoutée pour les deux conditions de référence, soit 18 h à 20°C ou 3 h à 85°C. Premièrement, on met le TEOS en présence d'eau pendant 15 à 20 minutes dans un bécher de téflon sous agitation magnétique afin que celui-ci s'hydrolyse correctement. Deuxièmement, on ajoute la solution de silice à 2 % pour un volume d'eau d'environ 75 mL. On ajuste le pH de la solution aux conditions de l'expérimentation avec des solutions de HCl ou de NaOH à 0,1 M selon le cas. Troisièmement, on dépose 10 g de billes de verre dans le bécher. Dans le cas des essais avec un ajout supplémentaire de TEOS, on l'ajoute après les billes. Le bécher

est ensuite plongé dans un bain thermostaté afin d'atteindre la température requise. Ainsi, en se référant au tableau 4.11, l'essai 9 s'effectue à un pH de 5, à une température de 85°C, pour un temps de 3 heures, avec un ajout de 1,5 g de TEOS avant l'introduction des billes et un ajout supplémentaire de 1 g par la suite. Après la synthèse, les billes sont lavées avec 4 L d'eau déminéralisée.

Tableau 4.11 Synthèse de modification de billes de verre avec des silices par l'ajout de TEOS

Essais	Temps (h)	pH	Température (°C)	TEOS (g)
6	18	6,5	20	1,5
7	3	6,5	85	1,5
8	3	5	85	1,5
9	3	5	85	1,5 + 1
10	3	6,5	85	1,5 + 1
11	3	5	85	2,5 + 0
12	3	5	85	0,5 + 2
13	3	5	85	0 + 2,5
14	3	5	85	0 + 5
15	3	9	85	0 + 2,5
16	4,5	5	85	0 + 2,5

La taille des billes de verre fait en sorte de limiter grandement les méthodes d'analyse disponibles. Selon Persello [131], un titrage potentiométrique permet de déterminer la charge de surface de silice ou de verre. En effet, dans une quantité d'eau donnée, l'ajout de NaOH ionisera les groupements silanols de la surface en conformité avec l'équation 4.1. La quantité d'ions OH^- consommé par la surface peut

être déterminée par comparaison avec un essai sur l'eau seulement (blanc). Ce titrage, avec une solution de NaOH à 0,1 M standardisée, doit s'effectuer sous atmosphère d'azote afin de limiter la quantité d'oxygène (O_2) et de dioxyde de carbone (CO_2) contenu dans l'air qui pourrait diffuser dans la solution. Ces deux gaz fausseraient le résultat en consommant des ions OH^- . La concentration des ions OH^- est déterminée par la mesure du pH avec un pH-mètre conventionnel. Le pH initial des solutions à doser doit être ramené à une valeur commune d'environ 2,5 afin que l'ensemble des essais soit comparatif avec le blanc. Dans le but de caractériser qualitativement les changements de surface, des microscopies électroniques à balayage seront effectuées pour quelques spécimens intéressants.

Pour chiffrer toute augmentation de surface spécifique, une mesure de la surface externe par les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [132] sera réalisée pour les spécimens choisis pour la MEB. Le principe de mesure du BET repose sur l'adsorption physique d'un gaz à basse température. Par un traitement analytique de l'isotherme obtenu, il est possible de calculer la quantité de gaz en monocouche qui a été adsorbé. En sachant l'encombrement stérique de la molécule de gaz adsorbante, on peut en déduire la surface et, connaissant le poids de l'échantillon, la surface spécifique. Le krypton, l'argon et l'azote figurent parmi les gaz couramment employés et ils possèdent respectivement une surface de 20,2, 16,6 et 16,2 Å².

4.5.2.2 Dosages potentiométriques de silices modifiées au TEOS

Afin de vérifier l'expérimentation proposée par Persello [131], nous avons effectué les dosages potentiométriques sur les silices fabriquées par les méthodes de la section 4.5.1.1. Les courbes sont illustrées à la figure 4.38. Suite à l'analyse des courbes, on s'aperçoit que le dosage potentiométrique est efficace afin de déterminer

des différences de charge de surface (tableau 4.9). Le dosage potentiométrique nous permettra donc d'évaluer la charge de surface des billes de verres modifiées.

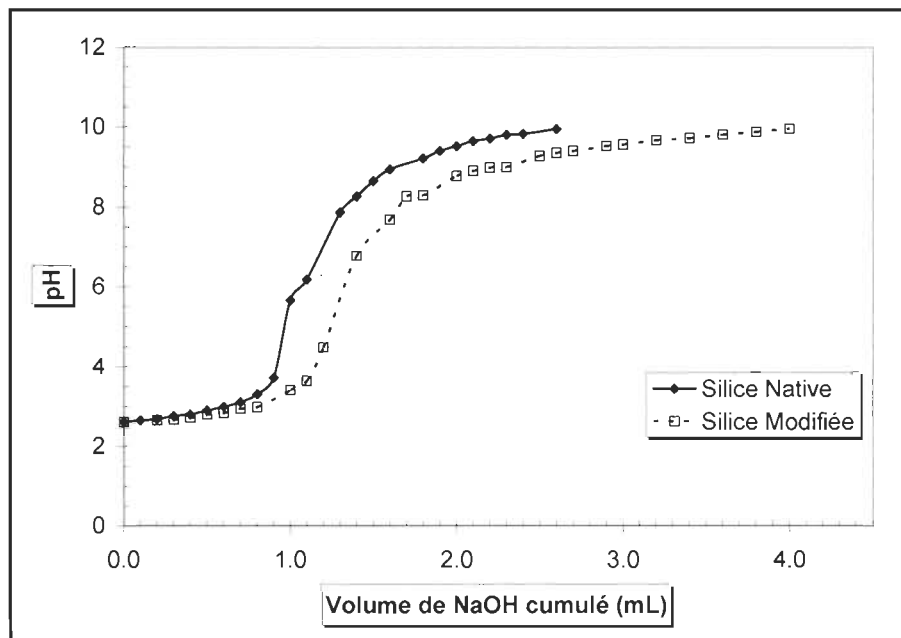


Figure 4.38 Dosage potentiométrique de la silice non modifiée (native) et de la silice modifiée au TEOS (4.5.1.1).

4.5.2.3 Dosages potentiométriques de billes de verre modifiées au TEOS et par la silice

La figure 4.39 présente les courbes potentiométriques obtenues lors de l'essai blanc (la comparaison) et des essais sur les silices et les billes originales. On remarque que la courbe de la silice est différente de la courbe du verre. La différence entre les plateaux de la silice (pH 9,5) et du verre (pH 11) correspond à différence de tolérance des matériaux face à l'hydrolyse d'une base [100]. La grande surface spécifique ainsi que la pureté de la silice font en sorte qu'elle est moins résistante que le verre. Le verre au sodium possède 20% d'impureté, une faible surface spécifique et, en plus, de liens siloxane qui lui confère une résistance chimique accrue. La

courbe du verre semble être un hybride entre la courbe du blanc et celle de la silice. Il reste donc à vérifier si on peut mesurer des différences de charge de surface par cette méthode.

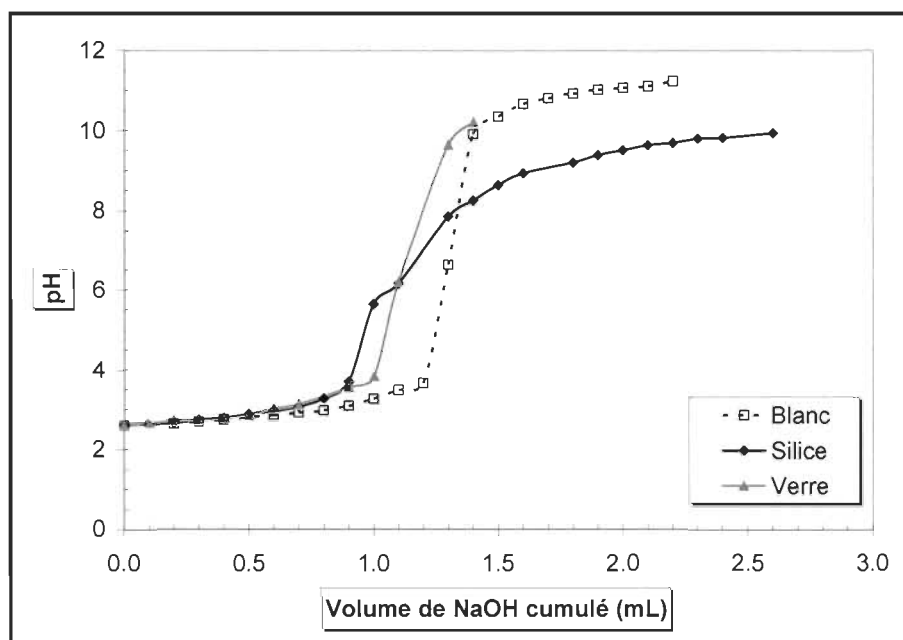


Figure 4.39 Dosage potentiométrique de l'essai blanc, des silices et des billes de verre originales.

Pour analyser les courbes potentiométriques, il faut savoir que plus la courbe est décalée vers la droite, plus la surface de la bille consomme des ions OH^- et que sa charge est grande. Ainsi, l'écart des courbes par rapport au blanc est attribuable aux nouvelles charges créées lors des synthèses.

La figure 4.40 résume les résultats des essais du tableau 4.11 qui correspondent à un pH de 5. Sur cette figure, on remarque que l'ajout de 1,5 g de TEOS (essai 8) n'a pas apporté de différence de charge de surface par rapport à la bille originale mais que l'ajout de 2,5 g de TEOS (essai 11) a eu un impact

significatif. Toutefois, un ajout de 5 g de TEOS (essai 14) n'a ajouté que très peu de charges de surface. Un ajout de 2,5 g de TEOS semble correspondre à une proportion optimale par rapport à la quantité de billes (10 g) et de silices (1,5 g) en présence. Dans une étude de Aelion et al. [133], les auteurs rapportent qu'une diminution de la quantité de TEOS par rapport à l'eau contenu dans la solution peut, dans certains cas, augmenter l'hydrolyse et dans d'autres, diminuer le taux d'hydrolyse. Il n'est donc pas surprenant que la quantité de TEOS a une influence dans certaines situations et aucune dans d'autres.

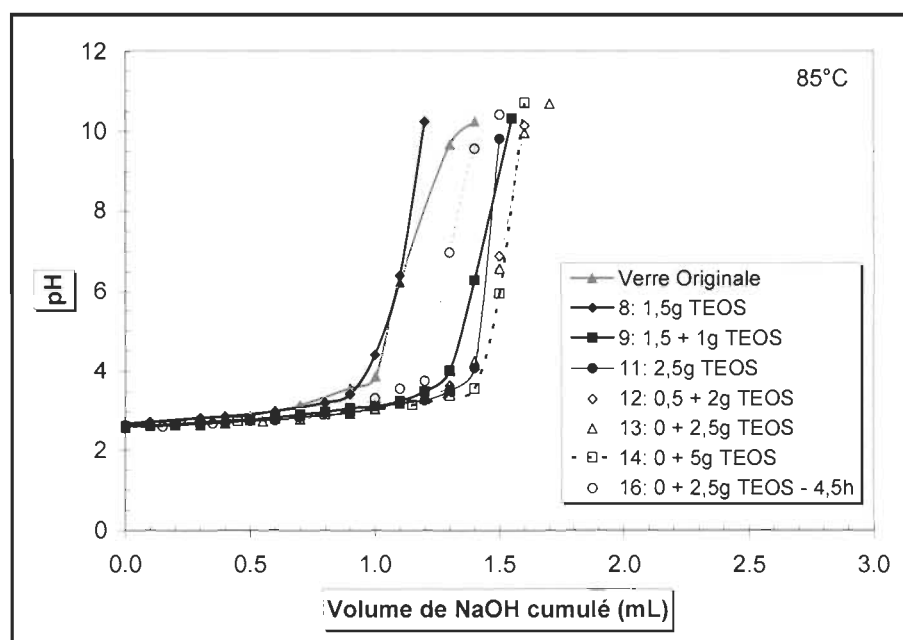


Figure 4.40 Dosage potentiométrique des essais avec les billes de verre pour un de pH 5.

La figure 4.40 nous renseigne aussi sur les paramètres importants de notre procédure expérimentale. En comparant les essais 9, 11 et 13 qui sont respectivement un ajout de 1,5 + 1 g, 2,5 g et 0 + 2,5 g de TEOS, on constate très peu de différence entre les courbes. Cette constatation nous permet de conclure que le TEOS

s'hydrolyse très rapidement à cette température (85°C) et que l'attente initiale de 15 à 20 min ainsi que l'ajout par séquence est inutile. Les essais 11, 13 et 16 nous indiquent que le temps optimal de synthèse est de 3 h. En effet, le 4,5 h de réaction de l'essai 16 n'apporte pas plus, sinon même une baisse, de la charge de surface. Le fait que l'ordre d'addition et qu'un temps de réaction plus long n'ont pas d'impact nous indique que l'hydrolyse s'effectue rapidement telle que mentionnée dans la littérature [133]. La figure 4.41 présente les courbes potentiométriques des différents essais à pH 6,5.

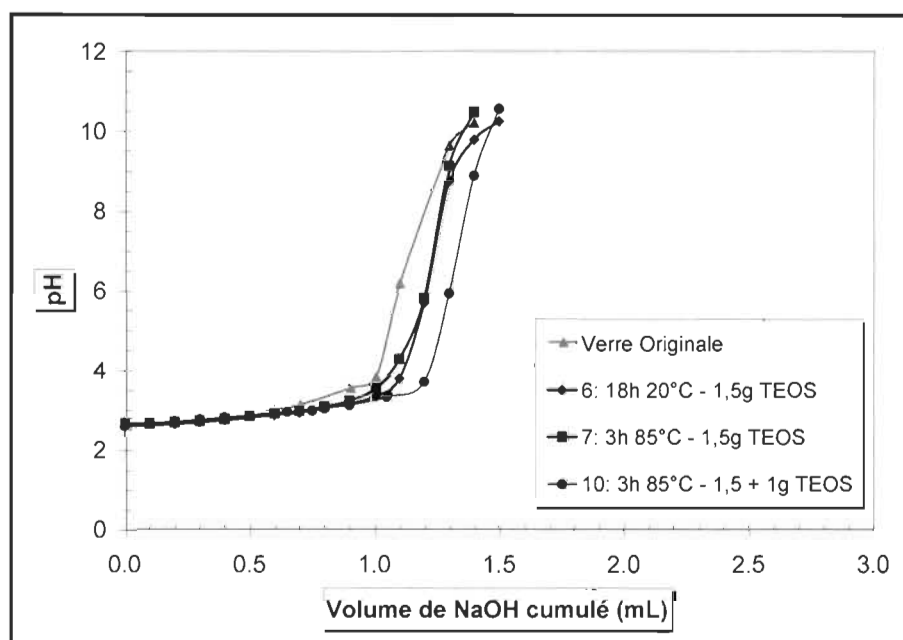


Figure 4.41 Dosage potentiométrique des essais avec les billes de verre pour différents ajouts de TEOS, différentes températures et un pH de fabrication de 6,5.

Après analyse de la figure 4.41, on peut déduire que les deux conditions expérimentales explorées (essais 6 et 7) donnent des résultats très similaires pour une quantité de TEOS identique. Tout comme dans le cas à pH 5, l'ajout de TEOS fait

augmenter la charge de surface (essais 7 et 10). Dans le but de comparer l'effet du pH sur la charge de surface, nous avons compilé les résultats à la figure 4.42.

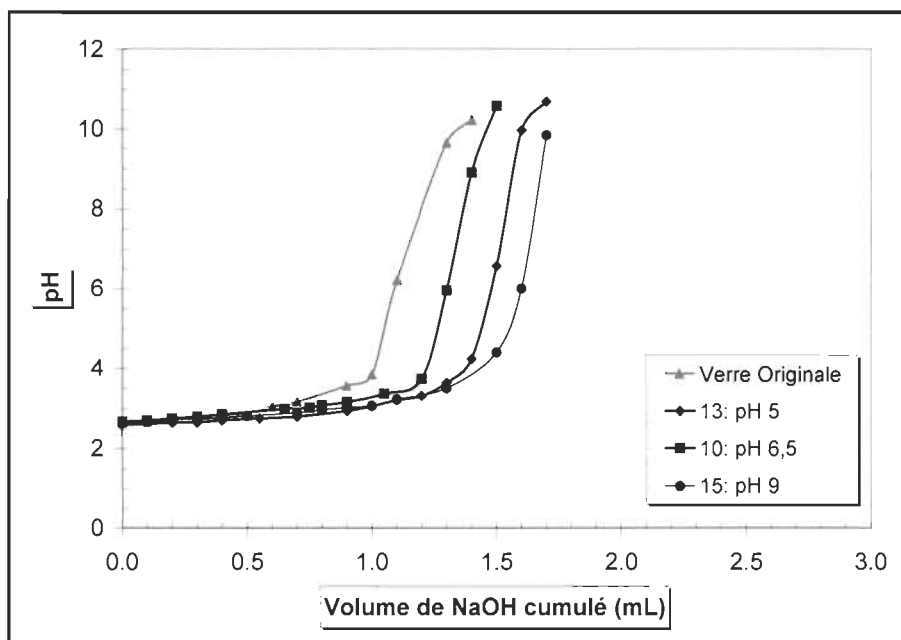


Figure 4.42 Dosage potentiométrique des essais avec les billes de verre pour différent pH de fabrication et 2,5 g de TEOS ajouté.

À la lumière des résultats de la figure 4.42, en tenant compte des erreurs expérimentales de 2% sur le volume de NaOH cumulé et de 3% sur le pH, on peut affirmer que les courbes à pH 5 et 9 sont similaires tandis que la courbe à pH 6,5 est mitoyenne vers les billes originales. Dans la littérature [134], on rapporte que la cinétique de l'hydrolyse est fortement dépendante du pH de la solution. Comme démontré sur la figure 4.43, le taux d'hydrolyse (k_{spont}) à pH 5 et 9 est pratiquement identique tandis que le taux à pH 6,5 est à son minimum. On peut donc conclure que le taux d'hydrolyse du TEOS a un impact certain sur la charge finale de surface et que l'on devra privilégier les zones à pH 5 ou 9.

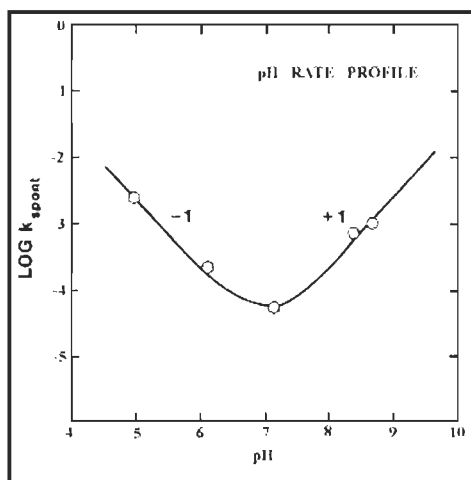


Figure 4.43 Taux d'hydrolyse du TEOS en fonction du pH [134].

Les dosages potentiométriques nous démontrent que nous avons réussi à modifier la surface des billes de verre avec l'aide du TEOS et de la silice. Dans le but de s'assurer que nous avons collé les silices à la surface des billes de verre, des microscopies électroniques à balayage nous permettront d'observer le phénomène et de le caractériser. En effet, la MEB nous indique la taille approximative des arrangements de silices en surface en plus de nous renseigner sur la rugosité de la surface résultante.

4.5.2.4 Microscopie électronique de billes de verre modifiées au TEOS et par la silice

Les billes de verre utilisées dans cette partie sont les mêmes que celles utilisées dans la section 4.3.2. Par conséquent, la microscopie de la bille initiale est représentée par la figure 4.15. Cette figure présente une bille plutôt lisse avec la présence de quelques dépôts et défauts de surface. Dans la section ci-dessus, la figure

4.42 présente un résumé global, des expérimentations de modification de surface spécifique et elle servira à déterminer les microscopies électroniques à présenter. La figure 4.44 illustre les résultats des essais 10 et 13.

Au premier coup d’œil, on remarque rapidement que la surface des billes à la figure 4.44 est beaucoup plus rugueuse que la surface très lisse des billes à la figure 4.15. On peut donc conclure visuellement que nous avons bel et bien enrobé la substance. Des agrégats de taille supérieure à 5 μm sont présents mais on observe bien la présence de particules de taille inférieure à 500 nm. Or, selon le tableau 4.10, la taille des silices telle que mesurée par le Zetasizer était d’environ 300 nm. Il est donc plus que probable que le TEOS a réussi à coller des particules de silices en surface des billes de verre.

4.5.2.5 Surface spécifique BET de billes de verre modifiées au TEOS et par la silice

Les échantillons de billes originales ainsi que les billes provenant des essais 10 et 13 ont été soumis à une détermination de surface BET telle que décrite à la section 4.5.2.1. Les résultats de ces analyses se retrouvent au tableau 4.12. La surface spécifique des billes originales, soit parfaitement lisses, a été calculée à partir des caractéristiques physiques (diamètre, densité) des billes de 3 mm en verre au sodium.

Tableau 4.12 Résultats BET de l’essai 10 et 13 de modification de surface

Billes	Surface spécifique (m^2/g)
Originale*	0,0008
10 : 2,5 g TEOS, pH 6,5	0,26
13 : 2,5 g TEOS, pH 5	0,65

[*] Valeur calculée

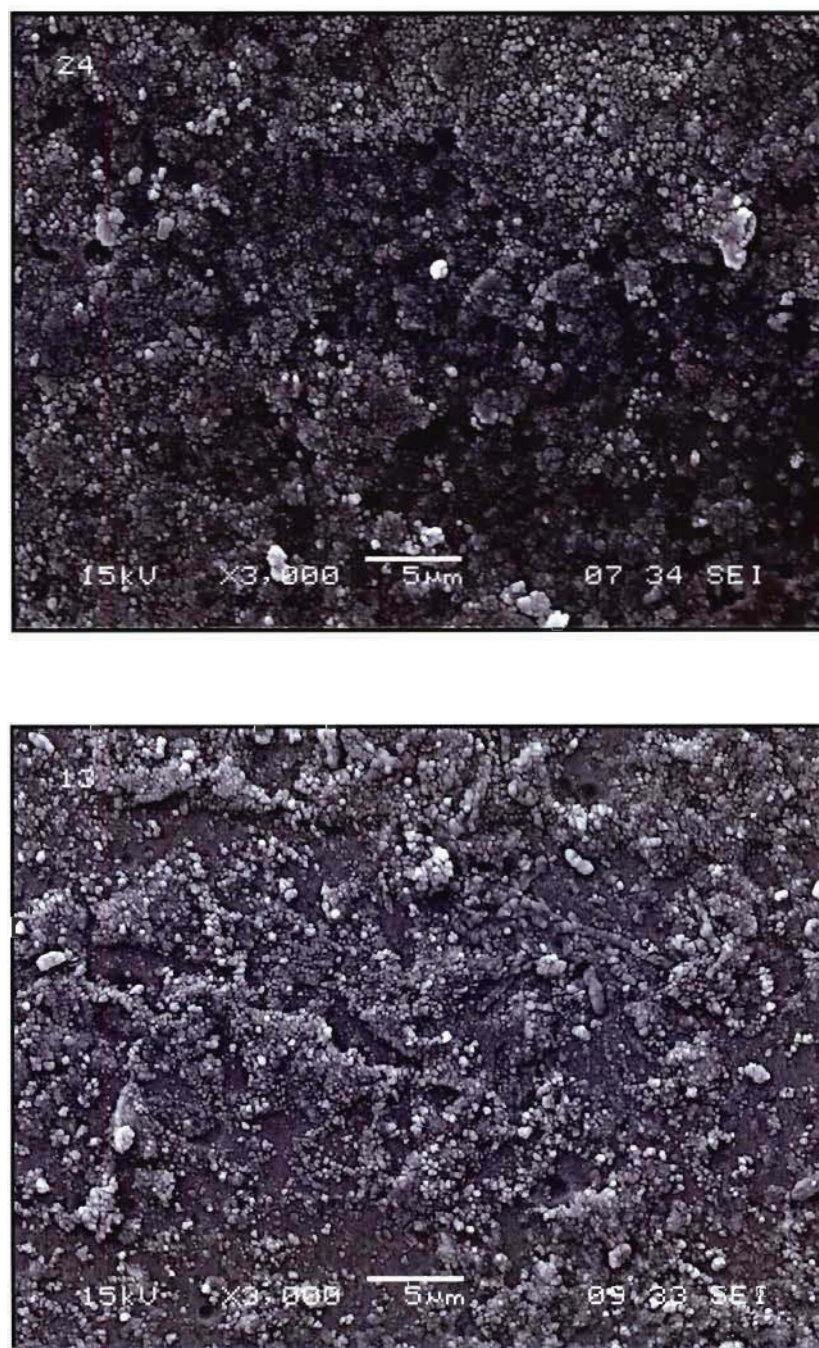


Figure 4.44 Microscopie de la surface d'une bille provenant de l'essai 10 (en bas) et 13 (en haut) à 3000X.

En regardant les résultats du tableau 4.12, on s'aperçoit rapidement que les deux essais ont augmenté significativement la surface spécifique des billes traitées. Effectivement, une multiplication de la surface originale par un facteur de l'ordre de 325 et 813 est respectivement observée pour les essais 10 et 13. Les deux essais (10 et 13) ont une différence de surface spécifique d'environ 150 % entre eux.

Tel qu'illustré à la figure 4.42, l'essai 13 possède plus de charges que l'essai 10. En effectuant le lien avec les valeurs du tableau 4.12, on peut affirmer que l'augmentation de charge est due à une augmentation de la surface disponible et non pas à une augmentation de la densité de charge.

Il est donc possible d'augmenter sensiblement la surface de billes de verre de 3 mm de diamètre en s'inspirant de la méthode de Stöber afin de fixer des particules de petite taille (silices) sur leur surface à l'aide de tétraéthylorthosilicate. Des essais supplémentaires seront nécessaires dans un futur rapproché afin d'optimiser l'augmentation de surface et ainsi, modifier par greffage la nouvelle surface disponible pour obtenir un support qui répond à nos besoins en matière d'adsorption et de fluidisation.

Les prochains chapitres de cette thèse se concentreront sur l'aspect fluidisation de différentes billes dans les conditions particulières reliée au domaine des pâtes et papiers.

CHAPITRE V

ARTICLE SCIENTIFIQUE I

5.1 Avant-propos

L'article scientifique a pour titre anglophone : « Hydrodynamic behaviour of a fluidized bed reactor for paper machine whitewater contaminant removal ». Il a été soumis à la revue scientifique « The Canadian Journal of Chemical Engineering » des éditions Wiley en novembre 2008 et il a été accepté pour publication.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Eric Loranger, Ing. Jr., M.Sc.A

Étudiants au Doctorat en science de l'environnement

Centre Intégré en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières,
Département de chimie-biologie, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec,
Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Directeur de thèse et titulaire de la chaire de recherche du Canada en fabrication des papiers à valeur ajoutée

Centre Intégré en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières,
Département de chimie-biologie, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec,
Canada, G9A 5H7

Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D.

Co-Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre Intégré en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières,
Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec,
Canada, G9A 5H7

Courriel : Bruno.Chabot@uqtr.ca

Raphaëlle Vallerand, B.Ing.

Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des
Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Raphaelle.Vallerand@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Loranger est le principal auteur de cet article et a effectué une partie des expériences scientifiques et développements associés. Mlle Vallerand a participé au développement du montage expérimental ainsi qu'à l'élaboration d'une partie des résultats. M. Daneault est le directeur de cette recherche et M. Chabot en est le codirecteur en plus d'être coauteur.

5.2 Résumé

Confrontées à de futures lois environnementales de plus en plus sévères, les usines de pâtes et papiers seront forcées à réduire leur consommation d'eau fraîche ainsi que leur quantité de rejets en fermant leur circuit d'eau blanche. Cependant, l'accumulation excessive des contaminants résultera en des problèmes d'opération de la machine à papier ainsi que la réduction de la qualité des papiers produits. Nous proposons une nouvelle alternative pour retirer ces contaminants par adsorption sur

des matrices solides dans un réacteur à lit fluidisé. Le but de cette étude est de déterminer l'effet des fines et des fibres sur le comportement de l'expansion. Les résultats démontrent que l'expansion du lit fluidisé suit la corrélation Richardson et Zaki mais que les paramètres utilisés doivent être corrigés selon le type de pâte.

Mots-Clés : Lit fluidisé, fibres, fines, eau blanche, adsorption, matières dissoutes et colloïdales, hydrodynamique

5.3 Abstract

To comply with future stringent environmental regulations, paper mills will need to reduce fresh water consumption and reject loads by closing down their whitewater systems. However, excessive build-up of contaminants will occur affecting paper machine runnability (performance) and paper quality. We propose removing contaminants from paper machine whitewater by adsorption on matrices in a fluidized bed reactor. The aim of this study is to determine the effect of fines and fibres on bed expansion behaviour. Results show that bed expansion follows the Richardson and Zaki correlation but parameters must be modified according to the type of pulp found in the whitewater.

Keywords: Fluidized bed, fibres, fines, paper machine whitewater, adsorption, dissolved and colloidal Substances, hydrodynamics

5.4 Introduction

Future stringent environmental regulations will force paper mills to reduce fresh water consumption and reject loads by closing down their whitewater systems. However, it is well known that in such cases dissolved and colloidal substance (DCS) contaminant concentration in paper machine whitewater rises exponentially when fresh water consumption is reduced below 10 m³/metric ton of paper produced (Geller and Gottsching 1982). Moreover, economic considerations and virgin fibre supply limitations, adopted by the government of Quebec, (Coulombe, 2004) are actually compelling paper manufacturers to use recycled pulp; although, they are considered to be an important source of various contaminants. Therefore, both circumstances will contribute to the excessive build-up of DCS in whitewater leading to serious production and paper quality problems. Mills are currently using chemicals to neutralize DCS and fixed them to fibres during papermaking operations. Although this process works properly at current whitewater system closure levels, it is expected that this technology will fail under very low fresh water consumption levels.

Adsorption of DCS contaminants on solid matrices in a fluidized bed reactor has been proposed to remove the contaminants from paper machine whitewater. Liquid-solid fluidized bed reactors have successfully been used in many applications to remove heavy metal ions (Zhou et al., 1999), metallic ions (Lee et al., 2004), humic acid (Kim and Walker, 2001) and proteins (Lan et al., 2002). However, these studies were carried out with liquids containing no solid particles. Since paper machine whitewater contains valuable solid particles (fines and fibres) that must be recovered, it is expected that they will interfere with the hydrodynamics of the fluidization process with possible drawbacks for contaminant adsorption on the matrices. The aim of this study is to establish if the fluidization correlations developed by Richardson and Zaki can be applied for whitewater containing fines and fibres.

5.5 Fluidization theory

Fluidization is a process similar to liquefaction whereby a bed of solid particles is converted from a static solid-like state to a dynamic fluid-like state. As the velocity of the fluid (liquid or gas) increases from a minimal fluidization velocity to the terminal velocity of the particles, a fluidization state is achieved where particles become individually suspended in the fluid flow. As a result, the bed expands and the voidage (void space) between solid particles increases. The general relationship between velocity and bed void fraction is similar to a sedimentation phenomena. Richardson and Zaki (1954) showed that for the sedimentation or fluidization of uniform particles, bed expansion is described by equation 5.1:

$$\frac{v_i}{v_T} = \varepsilon^n \quad (5.1)$$

The expansion coefficient (n) is in turn given by the Khan and Richardson (1989) empirical correlation (equation 5.2) that is calculated from the Galileo dimensionless number Ga and the particle to vessel diameter ratio (d/d_t).

$$\frac{4.8 - n}{n - 2.4} = 0.043Ga^{0.57} \left[1 - 1.24 \left(\frac{d}{d_t} \right)^{0.27} \right] \quad (5.2)$$

From a mathematical point of view, equation 5.2 is only valid for an expansion coefficient ranging between 2.4 and 4.8. Terminal velocity is calculated by another correlation from Khan and Richardson (1987), using equation 5.3 which relates the Reynolds number at falling terminal conditions and the Galileo number.

$$Re'_t = \left(2.33Ga^{0.018} - 1.53Ga^{-0.016} \right)^{13.3} \quad (5.3)$$

From the calculated terminal velocity value (equation 5.3) and the expansion coefficient (equation 5.2), the experimental void fraction can be determined using equation 5.1. Therefore, it is possible to calculate the bed expansion for given values of particle weight (corresponding to a given occupied volume), particles density and column area. However, equation 5.1 to 5.3, were shown to be valid for pure liquids and for perfectly spherical particles. In this study, the liquid contains other small particles, namely fines and fibres that could interfere with the fluidization process, and thus affecting the validity of these correlations.

5.6 Experimental

5.6.1 Materials

Soda lime glass beads of 3 mm in diameter (Fisher Scientific) were chosen as model particles for the fluidization experiments. Typical soda lime glass properties are 2420 kg/m³ density with a bulk density of 1520 kg/m³. A schematic diagram of the experimental setup is shown in figure 5.1.

The pump (2), from Grundfos (model JPS4-A), draws the feed pulp suspension from the tank equipped with a 1200 W heater. The water exits the pump up to the manual valve (7) used to adjust the flow rate. The fluidization column (9) is made of transparent polyvinyl chloride (PVC) (6.16 cm inner diameter and 1.25 m in length). A graduated tape attached to the outside surface of the fluidization column is used for bed height measurements. Signals from a type J thermocouple (4), PX-181 pressure transducers (3, 6, 10) and a magnetic flow meter (5) are recorded on a personal computer. This experimental setup allows a liquid flow rate from 0 to 28 L/min for a 1.5 kg glass bead mass.

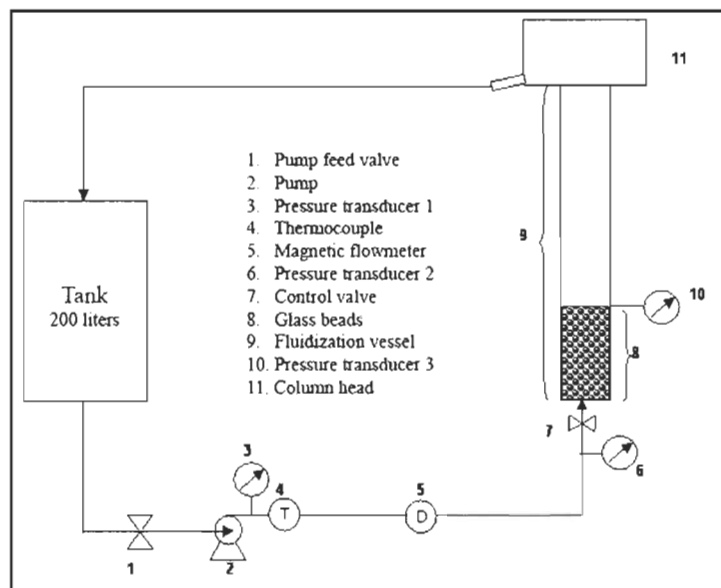


Figure 5.1 Schematic of the experimental fluidized bed reactor.

5.6.2 Methodology

5.6.2.1 Pulps preparations

The pulp suspensions were prepared according to the Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI) standard method T-262 and the concentration of fines and fibres (consistency) was determined using TAPPI standard method T-240. Consistency is a measurement of fibre concentration and is defined by the mass of fibres to the mass of suspension (fibres and water), expressed in %. The pulp suspension temperature was adjusted to 25 or 55°C. The average fibre length of every pulp suspension was determined using a Fibre Quality Analyzer (FQA) apparatus according to TAPPI standard method T-271. Stone groundwood (SGW), thermomechanical (TMP) and Kraft pulp samples were provided by an Eastern Canadian paper mill. They were selected to simulate actual industrial whitewater

since they represent the type of pulp used by the industry but also because they have very different fibre lengths and fines contents (smaller than 0.2 mm) as shown in table 5.1.

Table 5.1 Pulps characteristics

	SGW	TMP	Kraft
Length (mm)	0.28 ± 0.01	0.66 ± 0.02	1.21 ± 0.03
Fines content (%)	62.1	33.8	25.4

5.6.2.2 Expansion curves

The fluidization column was filled with the appropriate amount of glass beads. The control experiments were carried out with tap water adjusted to the desired temperature (25 and 55°C) and with pulp suspensions at consistencies up to 0.35%. Expansion curves were obtained by adjusting the flow rate to a specified value, and then the corresponding bed height was determined with the graduated measuring tape.

5.6.2.3 Terminal velocity

In order to assess the validity of the predicted terminal velocity, an experimental setup was made to determine the actual terminal velocity. A column similar to the fluidization reactor (6.16 cm in diameter, 1.25 m in length) was fitted with a thin PVC bottom cap. The contact between the glass beads and the bottom cap was detected using a stethoscope. The time required for a bead to fall from the top of the column to the bottom was used to estimate the velocity. Experiments with freshly agitated TMP pulp from 0 to 0.35% consistency at 25°C were carried out.

5.7 Results and discussion

5.7.1 Expansion curves

5.7.1.1 Height vs. consistency

Expansion curves are determined by measuring the bed height achieved for a given flow rate. Figure 5.2 shows the expansion of a 3 mm soda lime glass bead bed for TMP fibre suspensions at various consistencies. Experiments were carried out at room temperature.

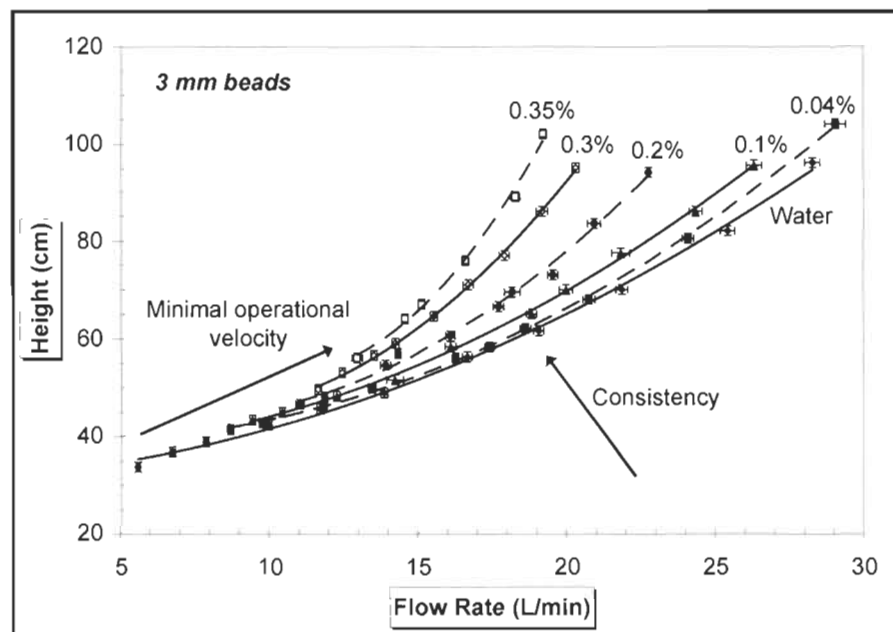


Figure 5.2 3 mm glass beads bed height vs TMP pulp consistency at 25°C.

For a given flow rate, the bed expansion increases with suspension consistency. For example, at 19 L/min, a bed height of 62.1 cm is achieved for water while the bed rises to 98.6 cm for a TMP pulp suspension at 0.35% consistency (a

37% expansion increase). This phenomenon can be attributed to an increase of the apparent viscosity and/or density of the pulp suspension. Results show that expansion curves at various pulp consistencies follow an exponential law supporting this hypothesis. Thus, the values predicted by equation 5.1 to 5.3 must be corrected to take into account the effect of consistency. In fluidization, the minimal flow rate required to fluidize the bed is called the minimum fluidization velocity.

However, with pulp suspensions, this velocity is not sufficient to avoid the bed clogging with fines and fibres. The minimal operational velocity is then defined as the minimal velocity required to expand the bed without the fibre clogging phenomena. Results indicate that the minimal operational velocity increases with consistency from 5.5 to 12 L/min at 0.35%.

The standard deviation is also rather small compared to the actual value as shown in figure 5.2. For visual simplification purposes, they are not reported in the following figures.

5.7.1.2 Height vs. fibre type, constant temperature

In order to determine the effect of long fibres, Kraft fibres were added to a TMP pulp suspension. Results are shown in figure 5.3. The pulp temperature was kept at 25°C for comparison purposes and the consistency at 0.3%. From this figure, the bed void fraction, estimated from the bed height, is the same for each blend of pulp studied even if Kraft fibres are twice the length of TMP fibres.

To compare with SGW fibre suspensions, the results for all pulp suspension trials at 0.35% consistency and a temperature of 25°C are reported in figure 5.4.

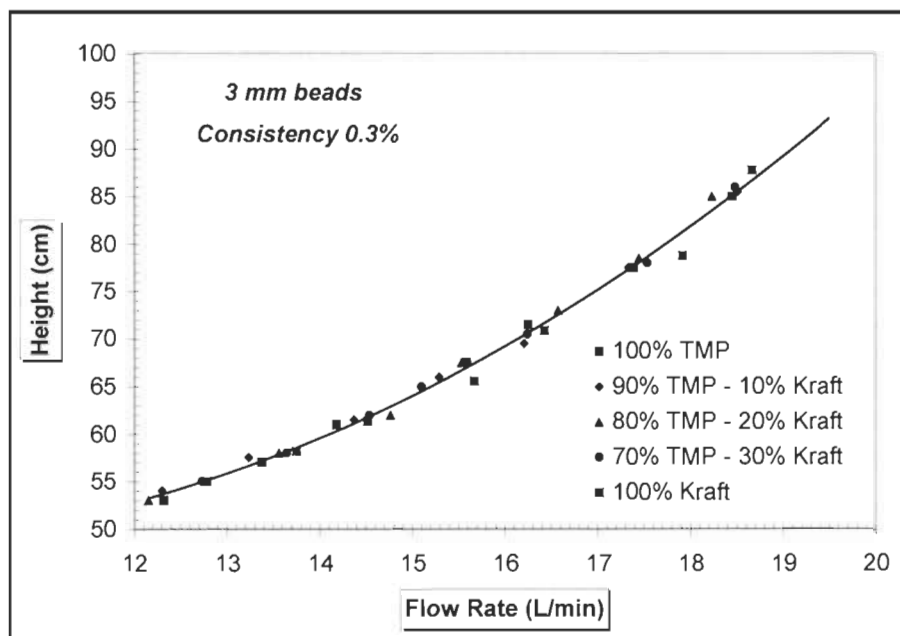


Figure 5.3 Bed height (3 mm beads) for various Kraft-TMP blends at 0.3% consistency and 25°C.

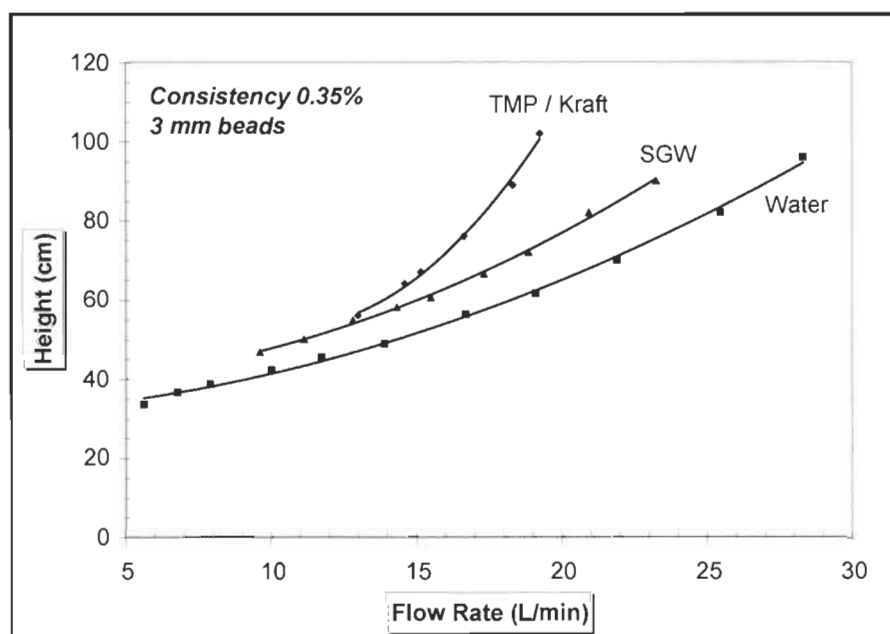


Figure 5.4 3 mm glass beads bed height vs fibre types at 0.35% consistency and 25°C.

As shown in figure 5.4, the bed expansion at the highest consistency studied (0.35%) is different for stone groundwood (SGW) compared to trials with TMP/Kraft mixtures. The curve also follows a trend almost similar to the one for water. At 19 L/min, the SGW bed height is higher than that of water by 15%, and by 37% for TMP/Kraft pulp. The minimal operational velocity is also lower for SGW than for TMP (9.6 L/min) or Kraft pulp (12.9 L/min) but as expected higher than trials with water alone (5.6 L/min). It seems that the ratio of average TMP fibre length to bead diameter (3 mm) is a critical issue. In fact, an effect is observed for shorter fibres (SGW) while no significant effect is observed for longer fibres (Kraft). Therefore, keeping in mind that fibres found in a typical paper machine are generally shorter than SGW fibres, it is believed that their impact on the bed expansion will be small.

5.7.1.3 Height vs. fibres type, temperature effect

In order to investigate the influence of temperature on bed expansion, experiments were conducted at 25 and 55°C. The effect of temperature on the viscosity of liquids is a well known phenomenon. As the temperature rises, both the viscosity and density of liquids drop. Figure 5.5 shows the effect of temperature on bed expansion for 3 mm beads at 0.3% consistency.

Temperature seems to have a larger effect on stone groundwood (SGW) suspensions compared to trials with water or TMP/Kraft pulp mixtures. At 19 L/min, the bed expansion at 55°C is 6.8% lower than the one at 25°C, the SGW curve at 55°C is 11.8% lower than at 25°C and the TMP/Kraft curve at 55°C is 6.4% lower than at 25°C. The lower bed expansion is directly related to the lower suspension density which in turn results, from the Archimedes principle, in a lower buoyancy force. The temperature effect seems to reach a maximum for the shortest fibres (SGW).

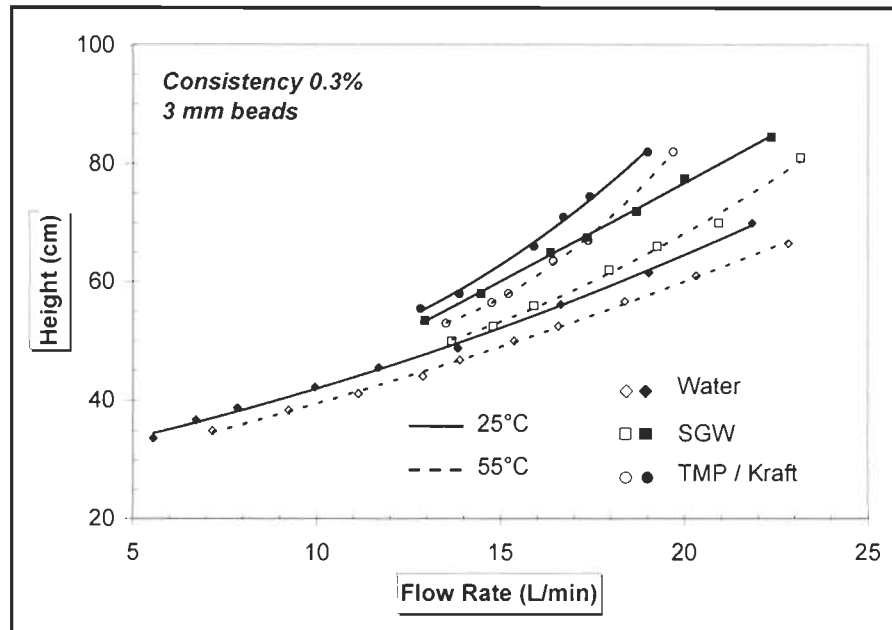


Figure 5.5 3 mm glass beads bed height vs temperature and fibre types at 0.3% consistency.

5.7.2 Curve fittings

5.7.2.1 Expansion coefficient and terminal velocity

It is possible to determine the experimental void fraction (ϵ), knowing the bead weight and density, the bed height and the reactor cross section area. From the curves of the void fraction versus the flow rate (superficial velocity) and the weighted curve fitting, the expansion coefficient and terminal velocity of equation 5.1 has been determined for water and various pulp suspension consistencies. Figure 5.6 shows the results for the expansion coefficient while figure 5.7 shows the terminal velocity.

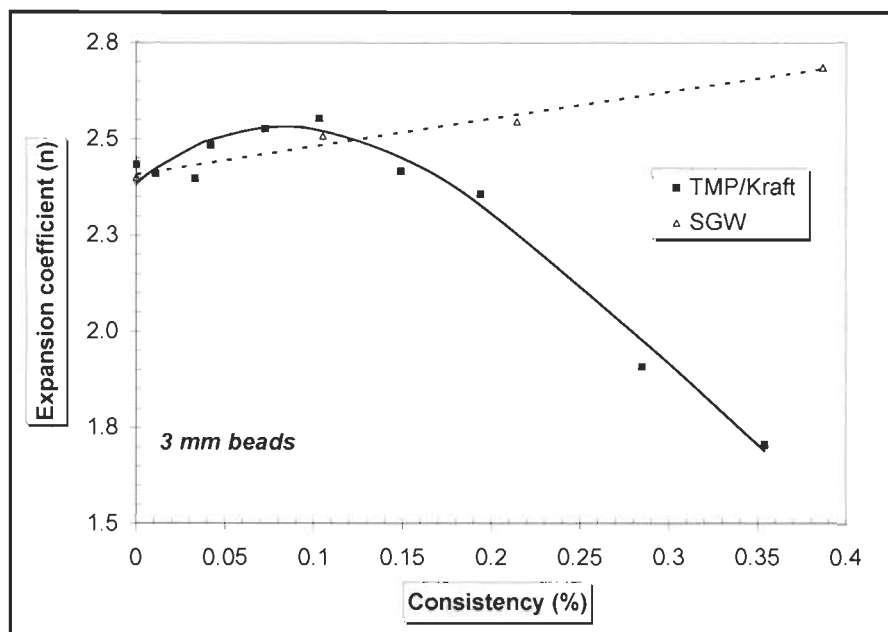


Figure 5.6 Expansion coefficient vs consistency for TMP/Kraft and SGW pulps at 25°C.

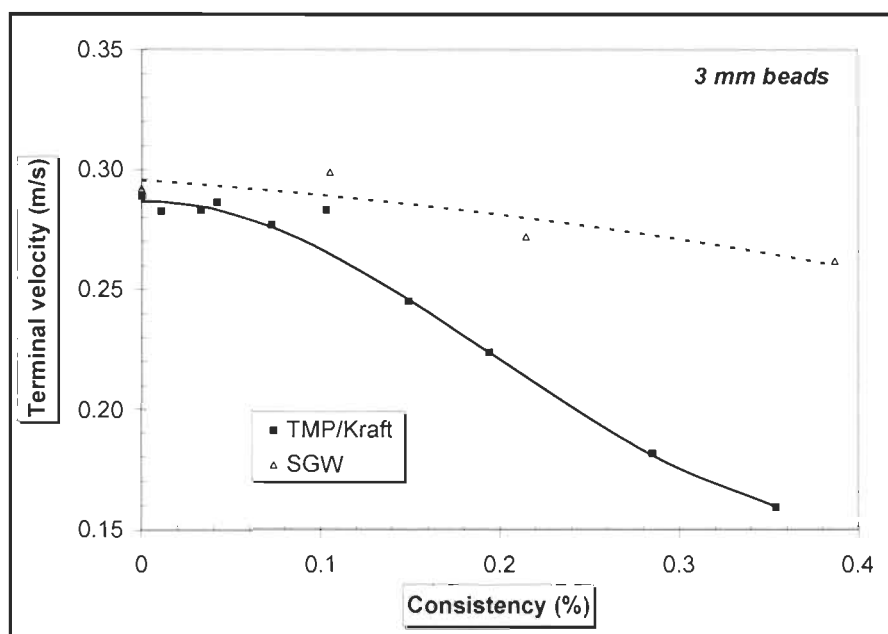


Figure 5.7 Terminal velocity vs consistency for TMP/Kraft and SGW pulps at 25°C.

As shown in figure 5.6, the expansion coefficient presents a high quadratic correlation with pulp consistency for both TMP and Kraft fibres, while the SGW variation is mostly linear. For 3 mm soda lime glass beads, equation 5.2 predicts an expansion coefficient of 2.47. The curve fitting for both water curves (data at 0% consistency) are 2.43 for the TMP/Kraft and 2.40 for the SGW thus respectively giving a difference of 1.6 and 2.8%. Although equation 5.2 and the curve fitting values hold up for water, it is rather clear that the equation is unsuitable to predict the expansion coefficient for any pulp suspensions studied. Therefore, the expansion coefficient must be determined to take into account the effect of consistency and pulp type.

In figure 5.7, both curves show a declining variation with consistency. This trend can be explained by the presence of fibres in the suspensions. The higher the consistency, the higher the probability of collisions between beads and fibres. Therefore, this can lead to a lower overall sedimentation velocity. However, for trials with water alone, equation 5.3 predicts a value of 0.36 m/s while curve fittings for both TMP/Kraft and SGW pulp suspensions give 0.29 m/s for a 19.5% deviation. This difference could be explained by wall effects, bead sphericity, and inaccuracies in time measurement determination.

5.7.2.2 Terminal velocity

In order to investigate the difference between the predicted (equation 5.3) and curve fitted (expansions curves) values for the terminal velocity, several experiments with the experimental setup described previously were carried out only with TMP pulp suspensions. Results are presented in figure 5.8. Both curves have the same declining tendency with larger deviations at lower and higher consistencies. The largest deviation value is at 0.4% (34%) while the lowest deviation is at 0.15%

(0.37%). If we compare an average value of the fitted curve and the experimental data, we achieve a 10% difference. However, the terminal velocity value for the water given by the experimental data was closer to the value predicted by equation 5.3 (9.7% difference) than the fitted curve value (19.5% difference). The deviation between the experimental and the curve fitted terminal velocities values could be attributed to differences in pulp turbulence, pulp flocculation, beads-beads and wall-beads interactions. Equation 5.3 must then be corrected to take into account the effect of fibres at various consistencies.

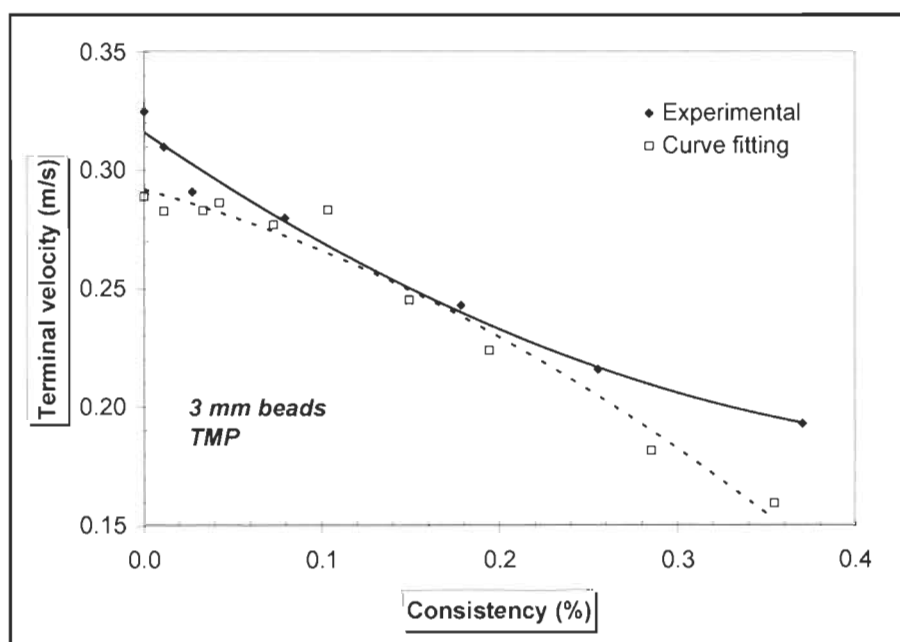


Figure 5.8 Terminal velocity vs consistency for a TMP pulp at 25°C.

5.7.3 Model validation

Equation 5.1 can still be used to predict the behaviour of a fluidized bed for process water containing fines and fibres. However, the expansion coefficient and the terminal velocity must be determined using appropriate correlations from figures 5.6

and 5.7, but not with equations 5.2 and 5.3. Figure 5.9 presents the actual experiments with their calculated counterparts for water and TMP pulp suspensions.

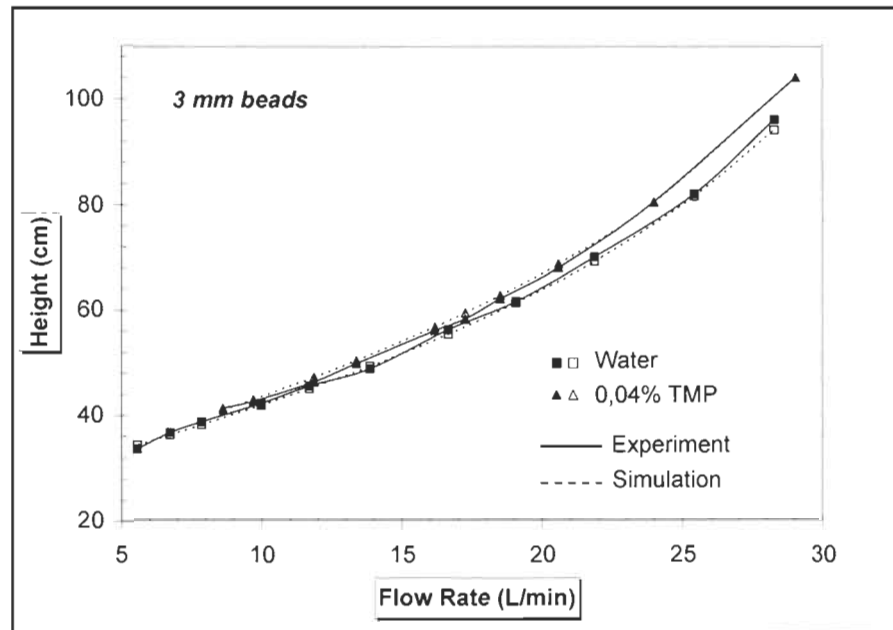


Figure 5.9 Experimental and simulated 3 mm glass beads bed height vs Flow rate for TMP pulp at 25°C.

As pointed out in figure 5.9, experimental and calculated curves are very similar for both water and TMP pulp suspensions. This clearly indicates that equation 5.1 properly describes the bed expansion behaviour even when fines and fibres are present in the liquid phase. Nevertheless, the correlations found in this work must be used in order to predict the bed expansion for traditional pulp types at typical whitewater consistencies, under similar experimental conditions used in this study.

5.8 Conclusions

The purpose of this work was to study the effect of various parameters (temperature, consistency and fibre length) on the hydrodynamic behaviour of a fluidized bed reactor for processing paper machine whitewater containing various levels of fines and fibres.

The pulp suspension consistency was found to have a strong effect on bed expansion. At a constant flow rate, as consistency rises, the bed height also rises. To a certain extent, fibre length seems to have an effect on bed expansion. At the same flow rate, the shorter SGW fibres have a lower impact compared to the longer TMP fibres and even longer Kraft fibres. However, for this experimental setup (bead and reactor diameter), the critical fibre length seems to be for the TMP since no impact was observed for the longest Kraft fibres. The greatest effect of temperature has been observed for SGW pulp while a smaller effect has been seen for the TMP/Kraft mixtures and water trials.

Finally, the Richardson and Zaki (1954) fluidization theory is accurate to describe the bed expansion behaviour for paper machine whitewater containing fines and fibres. Nevertheless, both correlations used by Khan and Richardson to estimate the expansion coefficient (1989) and the terminal velocity (1987) are not valid for such process waters. Simple correlations, based on limited experimental data, have been shown to be effective in predicting the bed expansion with 3 mm glass beads for temperature and consistency of typical whitewater. Further studies will be required to accurately establish the application range for both correlations.

5.9 Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Canada Research Chair in Value-added Paper for their financial support.

5.10 Nomenclature

d	Particle diameter (m)
d_t	Reactor Vessel diameter (m)
g	Gravitational constant (m/s^2)
Ga	Galileo dimensionless number ($d^3 \rho (\rho_p - \rho) g / \mu^2$)
n	Expansion coefficient
Re_t'	Reynolds dimensionless number at particle terminal velocity conditions ($\rho v_T d / \mu$)
v_i	Superficial liquid velocity (m/s)
v_T	Terminal velocity of the particles (m/s)

Greek Symbols

ε	Void fraction
ρ	Fluid density (kg/m^3)
ρ_p	Particles density (kg/m^3)
μ	Fluid viscosity (kg / m s)

5.11 References

Coulombe G., J. Huot, J. Arseneault, E. Bauce, J.-T. Bernard, A. Bouchard, M.A. Liboiron and G. Szaraz, "Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise", Bibliothèque nationale du Québec (2004).

Geller, A. and L. Gottsching, "Closing Water Systems Completely in the Federal Republic of Germany", *Tappi J.* **65(9)**, 97-101 (1982).

Holmberg, M., "Paper machine water chemistry", Chp.8, in "Papermaking Chemistry, Book 4, Papermaking Science and Technology", Ed. Neimo Leo, Helsinki, Finland, pp. 205-221 (1999).

Khan, A.R. and J.F. Richardson, "The resistance to motion of a solid sphere in a fluid", *Chem. Eng. Comm.* **62(1-6)**, 135-150 (1987).

Khan, A.R. and J.F. Richardson, "Fluid-particle interactions and flow characteristics of fluidized beds and settling suspensions of spherical particles", *Chem. Eng. Comm.* **78(1)**, 111-130 (1989).

Kim, E.K. and H.W. Walker, "Effect of Cationic Polymer Additives on the Adsorption of Humic Acid onto Iron Oxide Particules", *Col. and Sur. A: Phys. and Eng. Aspect* **194**, 123-131 (2001).

Lan, Q., A. Bassi, J. Zhu and A. Margaritis, "Continuous Protein Recovery from Whey Using Liquid-Solid Circulating Fluidized Bed Ion-Exchange Extraction", *Biotech. and Bioeng.* **78(2)**, 157-163 (2002).

Lee, C., W. Yang and C. Hsieh, "Removal of Copper (II) by Manganese-coated Sand in a Liquid Fluidized-bed Reactor", *J. of Haz. Mat.* **B114(1-3)**, 45-51 (2004).

Linhart, F., W.J. Auhorn, H.J. Degen, and R. Lorz, "Anionic Trash: Controlling Detrimental Substances", *Tappi J.* **70(10)**, 79-85 (1987).

Richardson, J.F. and W.N. Zaki, "Sedimentation and Fluidisation Part 1", *Trans. Inst. Chem. Eng.* **32**, 35-53 (1954).

Zhou, P., J-C Huang, A.W.F. LI and S. Wei, "Heavy Metal Removal from Wastewater in Fluidized Bed Reactor", *Wat. Res.* **33(8)**, 1918-1924 (1999).

CHAPITRE VI

ARTICLE SCIENTIFIQUE II

6.1 Avant-propos

L'article scientifique a pour titre anglophone : « The role of fibres flocculation on fluidized bed expansion behaviour ». Il a fait l'objet d'une communication au 95^{ème} congrès Annuel de l'ATPPC (février 2009) et a été soumis à la revue « Aiche Journal » en juillet 2009.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Eric Loranger, Ing. Jr., M.Sc.A

Étudiants au Doctorat en science de l'environnement

Centre Intégré en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières,
Département de chimie-biologie, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec,
Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Directeur de thèse et titulaire de la chaire de recherche du Canada en fabrication des papiers à valeur ajoutée

Centre Intégré en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie-biologie, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D.

Co-Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre Intégré en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Courriel : Bruno.Chabot@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Loranger est le principal auteur de cet article et a effectué la totalité des expériences scientifiques et développements associés. M. Daneault est le directeur de cette recherche et M. Chabot en est le codirecteur en plus d'être coauteur.

6.2 Résumé

La réduction de la consommation d'eau fraîche et des rejets par les usines papetières sera nécessaire afin de rencontrer les normes environnementales plus sévères dans un futur immédiat. Ces deux objectifs seront atteints par la fermeture plus poussée des circuits d'eau blanche. Toutefois, l'accumulation des matières dissoutes et colloïdales dans les eaux blanches génèrera des problèmes d'opération de la machine à papier et une réduction de la qualité des papiers. L'adsorption spécifique de certains contaminants sur support solide à l'aide d'un lit fluidisé est proposée. Des résultats précédents, avec des eaux blanches simulées et industrielles, ont démontré que l'expansion du lit suit la corrélation de Richardson et Zaki mais que les paramètres utilisés doivent être corrigés pour tenir compte des propriétés des

suspensions fibreuses. Notre étude démontre que la floculation des fibres contribue significativement à l'expansion des billes. Toutefois, les caractéristiques des billes ont été identifiées comme une source d'interférence avec le processus de floculation. Les deux phénomènes sont en fonction de la longueur moyenne de fibre de la pâte, de la masse linéique des fibres, du débit de pâte, mais aussi de la densité et la taille des billes.

Mots-clés : Lit fluidisé, billes, fines, floculation, facteur d'encombrement.

6.3 Abstract

To meet tighter environmental regulations, further efforts by paper mills will be required to reduce fresh water consumption and rejects loads by moving towards closed-cycle papermaking. However, a significant build-up of dissolved and colloidal substances in process waters will occur resulting in paper machine runnability problems and lower paper quality. Adsorption of specific contaminants on modified solid sorbents in a fluidized bed reactor prior to recycling is proposed. Previous results with simulated and paper machine whitewaters showed that the bed expansion follows Richardson and Zaki predictions but corrections are required to take into account the pulp suspension properties. This study shows that fibre flocculation contributes significantly to the lifting effect of beads. However, bead's properties also interfere with the flocculation process. Both phenomena are dependent on pulp fibre length, fibre coarseness, flow rate but also on bead density and size.

Keywords : Fluidized bed, beads, fines, fibre flocculation, crowding factor

6.4 Introduction

The papermaking industry is well known to use very large amounts of water and to produce significant volumes of wastewaters. As water resources become further stressed through increasing demands from the society, the pressure to recycle and reuse water will increase. The industry has long made important moves to reduce fresh water consumption by recycling process waters. However, further efforts will be required within 10 years to meet the strategic environmental objectives examined by the Canadian government towards maintaining a healthy environment and ecosystems. Partial closed-cycle papermaking operations are already applied in most mills. However, moving towards totally closed-cycle operations is very challenging due to major papermaking problems occurring as more process water is recycled. One of the main problems is the excessive accumulation of contaminants in process waters leading to paper machine runnability and paper quality issues [1-3]. Excessive recycling leads also to an increase in temperature and a reduction in dissolved oxygen, which promote corrosion and microbial activity.

To avoid the excessive accumulation of contaminants, and specifically the dissolved and colloidal substances (DCS) in process waters under highly closed systems, we propose to develop an effective methodology to remove them by selective adsorption on modified solid sorbents (beads). Several separation technologies are available but the process must be able to handle whitewaters containing valuable cellulose particles (fibres and fines) that must be recovered in the papermaking process. A fluidized bed reactor provides efficient contact while enabling the recovery of fibres and fines. This technology has successfully been used in many applications to remove heavy metal ions [4,5], humic acid [6], and proteins [7]. However, those studies were carried out for liquids not containing any solid particles such as wood fibres.

The general relationship describing the solid bed expansion of uniform particles with fluid velocity is found by the Richardson and Zaki (Equation 6.1) [8]. The expansion coefficient (n) can be calculated using numerous correlations [8-10]; the most recent being by Khan and Richardson [11]. Terminal velocity (V_T) can also be determined by a second correlation from Khan and Richardson [12] or with more classical equations from Stokes, Newton, or Van Allen.

$$\frac{V_i}{V_T} = \varepsilon^n \quad (6.1)$$

From these parameters, Equation 6.1 is used to predict the void fraction or bed height at any fluid velocity. However, these equations are valid for pure liquid and perfectly spherical particles. In this case, corrections must be applied due to the presence of numerous solid particles (fibres and fines) that are expected to affect the bed expansion during fluidization. To better understand the bed expansion behaviour with such process waters, it is essential to include fibre and pulp suspension properties, and especially the well known effect of pulp flocculation. Fibre flocculation is a crucial characteristic in this study as in many papermaking processes involving pulp suspensions. Mason [13] showed that collisions and subsequent entanglement of fibres by shear motion of the suspending liquid were responsible for the flocculation phenomena. Moreover, Mason [14] defined the concept of dynamic equilibrium as a state in which fibre flocs continually form and disperse and where the average floc dimensions is determined by the level of shear strain. Higher shear strain gives in turn, smaller flocs diameter [14]. In an effort to characterize the fibre flocculation phenomenon, Kerekes and Schell [15] have defined a crowding factor (Equation 6.2) which represents the number of fibres in a spherical volume of diameter equal to the length of a fibre.

$$N = \frac{5C_m L^2}{\omega} \quad (6.2)$$

They clearly showed a direct correlation between the crowding factor and the number of contact per fibre, thus describing flocculation. Assuming that a floc is an aggregate of a minimum of 3 fibres, the corresponding crowding factor value is 60. Soszynski [16] used the crowding factor to implement flocculation regimes. In dilute regime ($N < 1$), fibres are free to move relative to each other but they occasionally collide and may remain temporarily together. In the semi-concentrated regime ($1 < N < 60$), more collision occur between fibres with formation of transient flocs. For the concentrated regime ($N > 60$), coherent flocs are present and higher shear strength is required to break them. The fibre length is also required to calculate the crowding factor as defined in Kerekes and Schell [15]. However, a pulp's fibre length is not uniform but is rather a statistical distribution of various fibre lengths. Huber et al. [17] established a correction for the crowding factor to include such distribution phenomena. The added mathematical parameters have greatly complicated the evaluation of the formula but they showed that the use of the weighted average fibre length (L_w) produces good results while keeping the crowding factor determination simple.

In summary, fibre properties and especially fibre flocculation may play a significant role on flow dynamics, bed expansion behaviour, and consequently on the fluidized bed reactor design. The objective of this study is to determine the effect of pulp flocculation on the bed expansion behaviour during fluidization.

6.5 Experimental

6.5.1 Materials

Soda-lime glass beads (Fisher Scientific), acrylics beads and stainless steel beads (Salem Ball) of 3 and 4 mm in diameter were used for fluidization trials. Beads properties are presented in Table 6.1.

Table 6.1 Bead characteristics

	Diameter (mm)	Density (Kg/m ³)
3 mm Acrylic	3.00 ± 0.01	1196 ± 4.7
4 mm Acrylic	3.96 ± 0.01	
3 mm Soda-lime glass	2.93 ± 0.04	2616 ± 30.1
4 mm Soda-lime glass	3.96 ± 0.03	
3 mm Stainless Steel	2.99 ± 0.01	8044 ± 4.1
4 mm Stainless Steel	3.99 ± 0.01	

Pulp from different pulping processes was selected to obtain different fibre lengths and fine contents. Stone groundwood (SGW), thermomechanical (TMP), and Kraft pulps were supplied by an Eastern Canadian paper mill. A typical newsprint paper machine whitewater (WW) sampled at the same paper mill was also tested for comparison purposes. Pulp slurries were prepared as described in TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) standard method T-262 and the concentration of fines and fibres were determined using TAPPI standard method T-240. Fibre length and coarseness were determined using a Fibre Quality Analyzer (FQA) according to TAPPI standard method T-271. Pulp slurries were allowed to stabilize at room temperature (25°C) prior to fluidization experiments. Pulps and whitewater properties are presented in Table 6.2.

Table 6.2 Pulps properties

	SGW	TMP	Kraft	News WW
Arithmetic average fibre length (mm)	0.28	0.66	1.21	0.16
Length-weighted fibre length (mm)	0.63	1.56	2.22	0.33
Fines content (%)	62.1	33.8	25.4	84.5
Coarseness (mg/100 m)	18.9	22.8	15.3	22.8

6.5.2 Methodology

A schematic diagram of the experimental setup is shown in Figure 6.1. The fluidization column was filled with 1.5 kg of the appropriate beads and the initial height was recorded for future reference. The control experiments were carried with tap water adjusted at the desired temperature (25°C) and for pulp slurries with consistencies up to 0.2%. Expansion curves were obtained by adjusting the flow rate to a predetermined value ranging from 0 to 70 L/min, and the resulting height of the bed was determined using a graduated tape positioned on the outside surface of the fluidization column. Three trials were carried out for each experimental condition. Further details can be found in a previous report [18].

6.6 Results and discussion

6.6.1 Fluidization with water

Figure 6.2 presents fluidization trials with water for acrylic, glass, and stainless steel beads. Results indicate that bed expansion is strongly dependent on bead density. As density rise, the flow rate required to achieve a given bed expansion

increases. The relative bed expansion $((H-H_0)/H_0)$ of acrylic beads vary almost linearly with flow rate while it exhibits an exponential trend for glass and stainless steel beads.

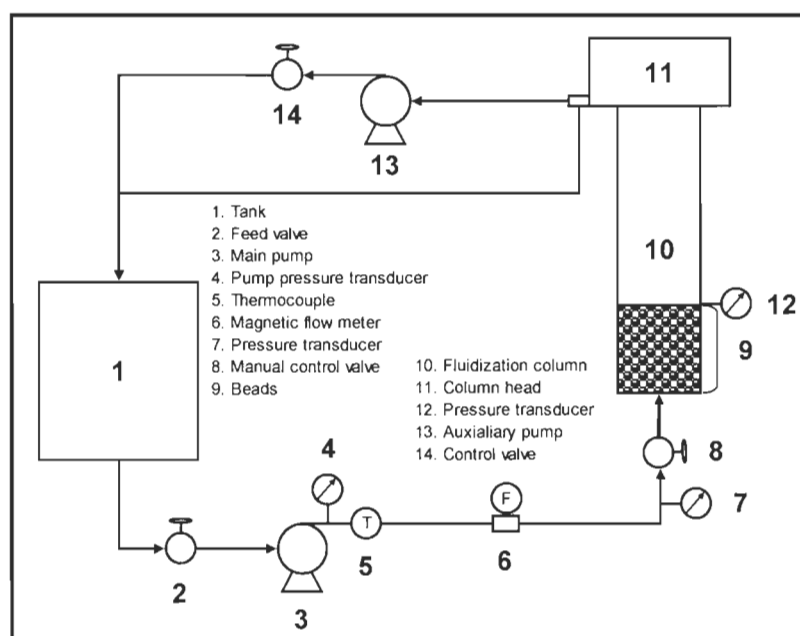


Figure 6.1 Schematic diagram of the experimental fluidized bed reactor.

Figure 6.2 also presents the effect of bead diameter. The flow rate required to expand the bed is higher for 4 mm diameter than for 3 mm diameter beads. In fact, for a given bead density and flow rate, a 35% relative bed height difference between both beads is observed since larger beads are heavier, thus requiring a greater force to lift them up in the liquid phase. The 35% mass difference between 3 and 4 mm is considered as the probable source of this phenomenon.

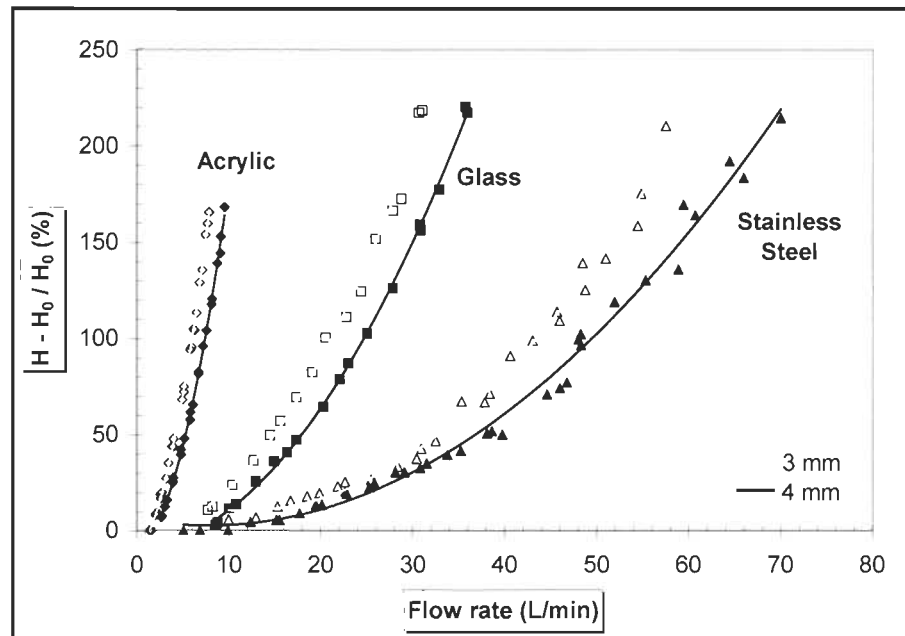


Figure 6.2 Bed expansions with water for acrylic, glass and stainless steel beads at 25°C.

6.6.2 Fluidization with pulp suspensions

Figure 6.3 presents the effect of flow rate on bed expansion for Kraft pulp suspensions at different consistencies for 3 mm soda-lime glass beads. Results indicate the presence of two different flow regimes ranging around 15 L/min. At low flow rates (<15 L/min), Kraft pulp suspensions behaved much like water, while at higher flow rates (>15 L/min), the bed expansion increased with pulp consistency. This could be mostly attributed to several parameters, namely fibre collisions with beads, fibre properties (length, coarseness), pulp properties (consistency, fibre length distribution), fibre flocculation and floc strength, and hydrodynamic forces resulting from flow conditions (turbulence). However, fibre flocculation and floc strength are probably the most important factors affecting bed expansion.

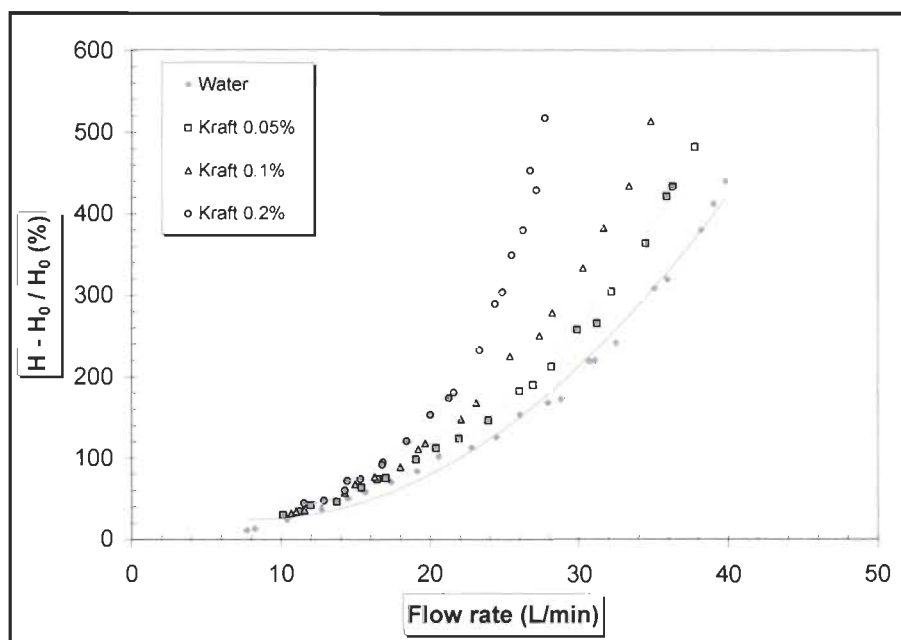


Figure 6.3 Bed expansions with Kraft pulp slurries for 3 mm soda-lime glass beads at 25°C.

Kraft pulps are mainly composed of long fibres as shown in Table 6.2. It is well known that collisions and subsequent mechanical entanglement of fibres caused by the motion of the suspending liquid are the primary factors controlling the flocculation process [19]. Flocculation is also very dependent on fibre concentration. Kerekes and Schell [15] defined a crowding number to characterize a pulp suspension. This number is accounting for fibre morphology (length, coarseness) as well as fibre concentration and is related to pulp flocculation potential. The calculated crowding factors for 0.05, 0.1 and 0.2% slurry consistency studied are respectively 0.5, 1.1 and 2.1 for SGW, 2.7, 5.3 and 10.7 for TMP and 8.1, 16.2 and 32.4 for Kraft pulps. The newsprint paper machine whitewater was at a consistency of 0.31% yielding a crowding factor of 0.8.

On the other hand, floc strength could also play a significant role on bed expansion. Flocs are coherent three-dimensional networks of fibres exhibiting considerable strength to shearing [20]. Thalen and Wahren [21] have shown that the strength of a fibre network is closely related to the consistency, the Young elastic modulus, and the length to diameter ratio of the fibres. Depending on turbulence conditions, transient and coherent flocs can be found in pulp suspensions [19]. Therefore, these parameters must be taken into account since the pulp is flowing into a vertical column containing a bed of beads of various characteristics.

A careful analysis was carried out to explain bed expansion behaviour for pulp suspension trials at both established flow regimes. At low flow rates (<15 L/min), the bed is not fully expanded. Under such conditions, beads are more closely packed (low void fraction in the bed), thus creating a larger restriction to the flow of the pulp suspension (higher pressure drop). Although the lower flow rate used, flocs formed below the bed are probably broken down due to collision with the beads. It is likely that no coherent flocs are formed under these operating conditions. Individual fibres or very small and strong transient flocs can thus cross the bed without any significant contribution to lift beads. At higher flow rates, the bed is expanded in a similar manner than with water alone with much more space between beads (high void fraction). The pressure drop is also lower than at low flow rates. It has also been noticed that the expanded bed is stretched at higher flow rates resulting in a void fraction gradient from bottom to top. This gradient is probably attributed to a lifting effect of the beads by larger coherent flocs formed within the expanded bed. Moreover, since the bed is expanding in the column, it leaves time for fibres to reflocculate as they are travelling towards to top of the column [22]. Since the turbulence level is decaying from the bottom of the column (where the suspension is entering) to the top, it is likely that flocculation of long Kraft fibres into large and strong flocs is occurring during fluidization [14]. This phenomenon is probably

contributing to lift the beads during fluidization, much like a screen mesh. Therefore, the increase in bed expansion observed in figure 6.3 for a given flow rate (especially at flow rates higher than 15 L/min) is most likely attributed to Kraft pulp flocculation occurring in the fluidization column during trials.

Similar experiments were carried out with shorter fibres. Figure 6.4 shows the effect of flow rate on bed expansion for SGW pulp suspensions at various consistencies. Low variations are observed for trials at consistencies studied. In fact, 0.05% consistency suspensions behaves very much like water, while 0.1 and 0.2% slurry consistencies show only small deviations from the water curve. The expansion of the bed is very low compared to trials with Kraft pulp slurries. This could be attributed to the lower flocculation potential of short fibres as discussed previously. As fibre length decreases, the crowding factor or the flocculation potential also decreases [23, 24].

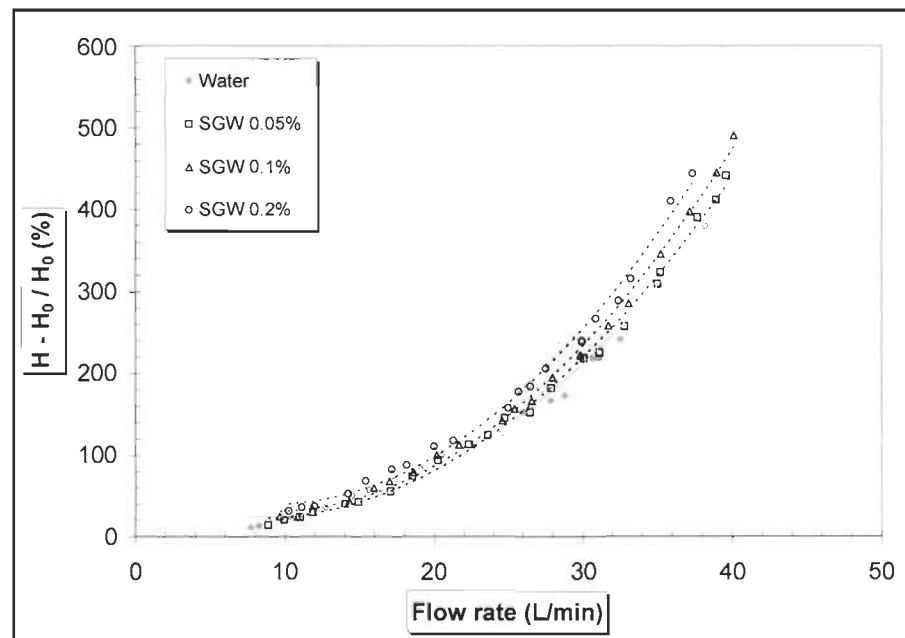


Figure 6.4 Bed expansions with SGW pulp slurries for 3 mm soda-lime glass beads at 25°C.

Although the flocculation potential is smaller for SGW than Kraft fibres, for the same slurry consistency and fibre coarseness, SGW pulps contains more fibres than Kraft pulp by unit volume. Thus, the beads-fibres collision potential, if any, must be higher for SGW pulps. The relative density of a fibre and a bead is quite important in collision phenomenon. The fact that figure 6.4 shows a negligible contribution of fibres-beads collision on the final bed height could be attributed to the density ratio of the soda-lime glass bead (2616 kg/m^3) and a black spruce fibre (about 1200 kg/m^3). It is thus likely, that the kinetic energy of shorter SGW fibres is too low to contribute for the lifting action of the bead. Therefore, short fibres are probably following the flow field around the bead and sliding away. In order to assess the effect of a heavier bead, experiments were carried out with 3 mm stainless steel beads. Figure 6.5 shows the bed expansion for Kraft pulp suspensions at various consistencies.

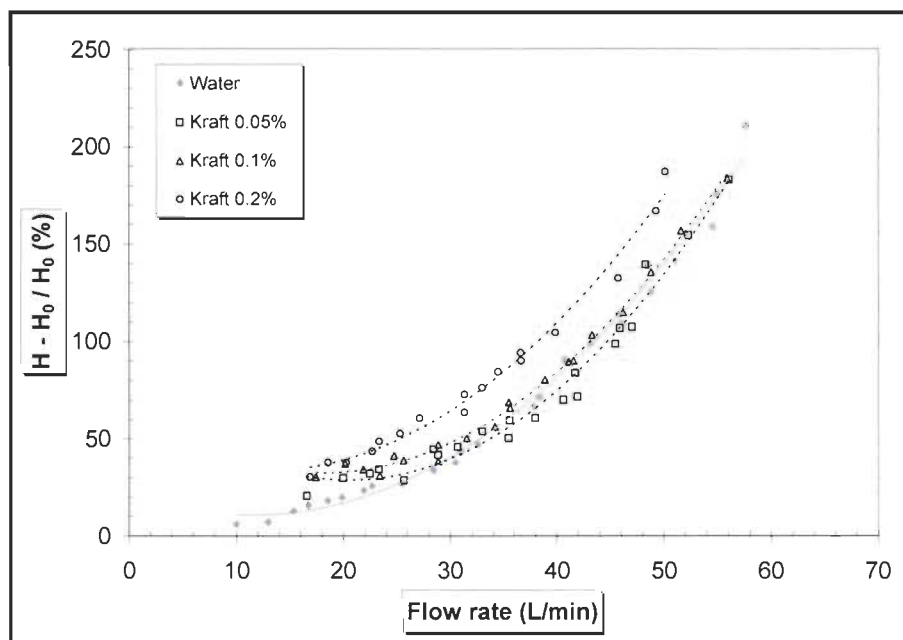


Figure 6.5 Bed expansions with Kraft pulp slurries for 3 mm stainless steel beads at 25°C.

Results indicate that flocculation had almost no effect on bed expansion except for trials with Kraft pulp at 0.2% consistency. Therefore, the lifting contribution of flocs is only significant for trials at 0.2% consistency, indicating that fibre networks are just strong enough to support heavier beads. This is thus in agreement with findings of Andersson et al. [25] for floc strength, which is proportional to the number of contact points between fibres and to the square of the volumetric concentration or consistency. However, some discrepancies were observed for data at low flow rates for all trials carried out in this series of experiments. The offset found can be attributed to a partial bed plugging by pulp fibres, resulting in an overall slight bed expansion.

Figure 6.6 shows the effect of flow rate on bed expansion for SGW pulp suspensions. The trend observed at any pulp consistencies is very similar to trials with water alone. This is a clear indication that flocs are too weak to contribute significantly to the lifting effect as it was observed for the same pulp suspensions with lighter glass beads (figure 6.4). If any, the effect of fibres-beads collision is even smaller than for soda-lime glass (figure 6.4) and cannot account for these variations.

Fluidization trials were also carried out with a lighter bead (acrylic). Unfortunately, data were very difficult to reproduce and will not be shown in this study.

It should be noted, that figures 6.3 to 6.6 are showing the expansion curves for 3 mm beads diameter but the conclusions are similar for the 4 mm beads (data not shown). Surprisingly, data comparison for any pulp-bead combinations shows a 35% difference in bed height between 3 and 4 mm beads, within the experimental error. This result was also observed for trials with water alone, as reported previously. Therefore, it is expected that 4 mm beads will behave similarly to 3 mm beads.

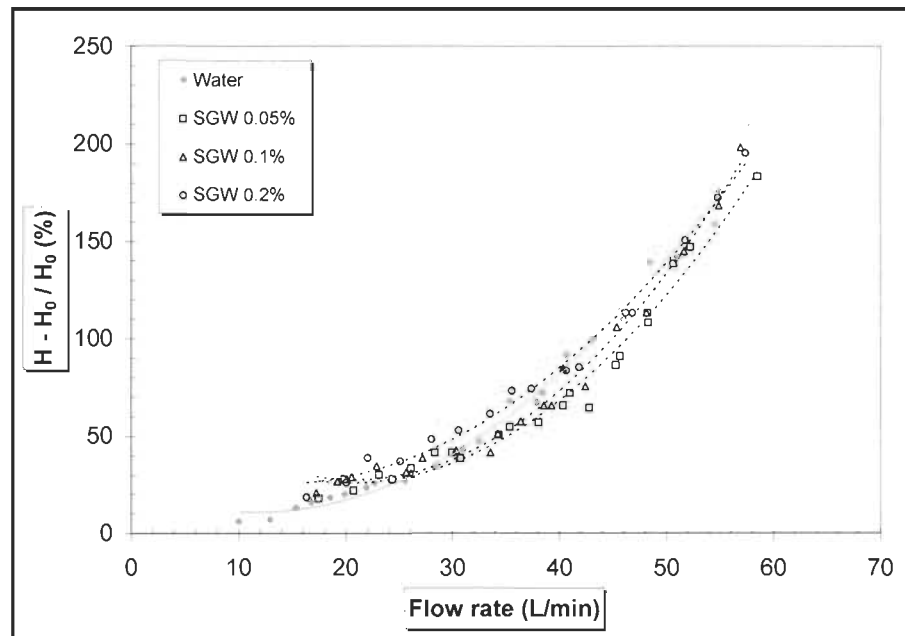


Figure 6.6 Bed expansions with SGW pulp slurries for 3 mm stainless steel beads at 25°C.

To summarize, figure 6.7 compares the effect of each pulp suspensions at 0.2% consistency on bed expansion for 3 mm glass beads. Results clearly demonstrate our assumption of the effect of pulp flocculation on bed expansion for low and high flow rates. Therefore, pulp characteristics do have a strong effect on bed expansion.

6.6.3 Fluidization with newsprint paper machine whitewater

Finally, trials with a typical newsprint paper machine whitewater were carried out for comparison purposes with simulated pulp suspensions. According to fibre length and crowding factor data, newsprint whitewater is very similar to SGW pulp slurry. Since newsprint whitewater has a low flocculation potential, a low lifting effect of beads during fluidization should occur.

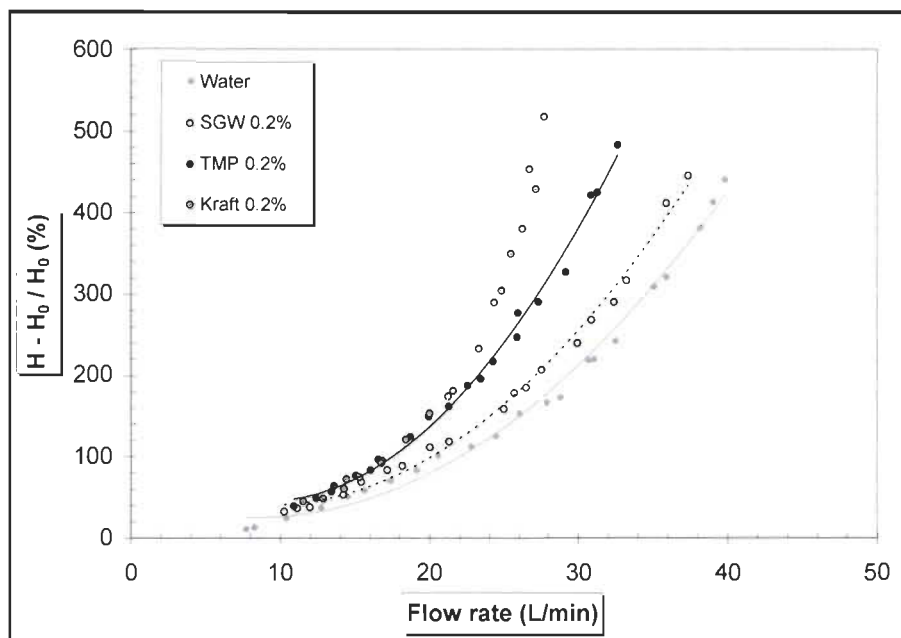


Figure 6.7 Bed expansions with various pulp slurries at 0.2% consistency for 3 mm soda-lime glass beads at 25°C.

Figure 6.8 presents the expansion curves for 3 and 4 mm acrylic, glass, stainless steel beads for water and newsprint whitewater at 0.31% consistency. As expected, very small deviations from the water curves are observed for any bead combinations (compare grey vs black lines). Taking into account the low standard deviation determined in [18], the difference between the curves is within the experimental error.

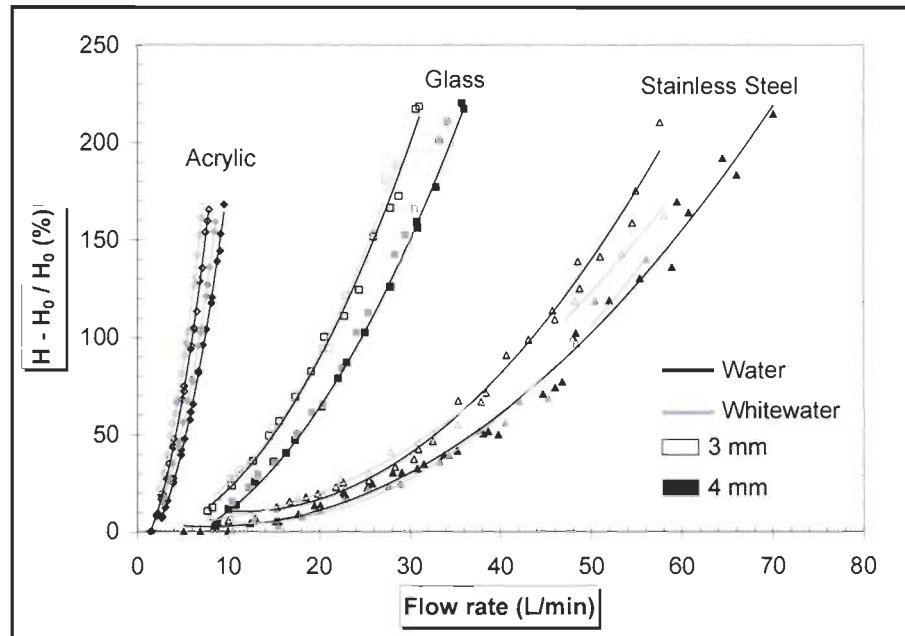


Figure 6.8 Bed expansions for tap water and newsprint industrial whitewater at 25°C.

6.7 Conclusions

The purpose of this work was to determine the effect of fibre flocculation on fluidized bed expansion behaviour. The following are the major findings of this study:

1. At flow rate higher than 15 L/min, the flocculation of the pulp during fluidization was found to exert a very significant effect on bed expansion. This effect was attributed to a lifting phenomenon of the beads by strong coherent fibre flocs formed within the bed.
2. Pulp characteristics, such as fibre length, fibre coarseness, and consistency have a strong effect on bed expansion. However, network strength is a dominating factor in bed expansion behaviour.

3. As expected, beads characteristics (density and diameter) were found to have a significant impact on the floc strength required to exert a flocculation effect.
4. Newsprint paper machine whitewaters behave much like short fibre pulp suspensions (SGW) as their flocculation potential is low.

6.8 Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Canada Research Chair in Value-added Paper and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their financial support.

6.9 Nomenclature

C_m	mass consistency (%)
L	fibre length (m)
L_w	weighted average fibre length (m)
n	expansion coefficient (dimensionless)
N	crowding factor (dimensionless)
V_i	superficial liquid velocity (m/s)
V_T	terminal velocity of the particles (m/s)
ε	void fraction (dimensionless)
ω	fibre coarseness (kg/m)

6.10 Literature cited

1. Linhart F, Auhorn WJ, Degen HJ, Lorz R. Anionic Trash: Controlling Detrimental Substances. *Tappi J.*1987;70(10):79-85.
2. Holmberg M. Paper Machine Water Chemistry. In: Gullichsen J, Paulapuro H. *Papermaking Chemistry, Book 4, Papermaking Science and Technology.* Helsinki, Finland: Fapet Oy,1999:205-221.
3. Geller A, Gottsching L. Closing Water Systems Completely in the Federal Republic of Germany. *Tappi J.*1982;65(9):97-101.
4. Zhou P, Huang J-C, Li AWF, Wei S. Heavy Metal Removal from Wastewater in Fluidized Bed Reactor. *Wat. Res.*1999;33(8):1918-1924.
5. Lee C, Yang W, Hsieh C. Removal of Copper (II) by Manganese-coated Sand in a Liquid Fluidized-bed Reactor. *J. of Haz. Mat.*2004;B114:45-51.
6. Kim EK, Walker HW. Effect of Cationic Polymer Additives on the Adsorption of Humic Acid onto Iron Oxide Particules. *Col. and Sur. A: Phys. and Eng. Aspect.*2001;194:123-131.
7. Lan Q, Bassi A, Zhu J, Margaritis A. Continuous Protein Recovery from Whey Using Liquid-Solid Circulating Fluidized Bed Ion-Exchange Extraction. *Biotech. and Bioeng.*2002;78(2):157-163.
8. Richardson JF, Zaki WN. Sedimentation and Fluidisation Part 1. *Trans. Inst. Chem. Eng.*1954;32:35-53.
9. Rowe PN. (1987) A Convenient Empirical Equation for Estimation of the Richardson-Zaki Exponent. *Chem. Eng. Sci.*1987;43:2795-2796.
10. Garside J, Al-Dibouni MR. Velocity-voidage Relationships for Fluidization and Sedimentation in Solid-liquid Systems. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*1977;16:206-213.
11. Khan AR, Richardson JF. Fluid-particle Interactions and Flow Characteristics of Fluidized Beds and Settling Suspensions of Spherical Particles. *Chem. Eng. Comm.*1989;78(1):111-130.
12. Khan AR, Richardson JF. The Resistance to Motion of a Solid Sphere in a Fluid, *Chem. Eng. Comm.*1987;62(1-6):135-150.

13. Mason SG. Some Factors Involved in the Flocculation of Pulp Suspensions and the Formation of Paper. *Pulp Paper Mag. Can.* 1950;51(10):94-98.
14. Mason SG. Fibre Motion and Flocculation. *Tappi J.* 1954;37(11):494-501.
15. Kerekes RJ, Schell CJ. Characterization of Fibre Flocculation Regimes by Crowding Factor. *JPPS.* 1992;18(1):32-38.
16. Soszynski RM. The Formation and Properties of Coherent Flocs in Fibre Suspension. Ph.D. Thesis. Departement of Chemical Engineering, University of British Columbia, Canada. 1987.
17. Huber P, Roux J-C, Mauret E, Belgacem N, Pierre C. Suspension Crowding for a General Fibre-Length Distribution: Application to Flocculation of Mixtures of Short and Long Papermaking Fibres. *JPPS.* 2003;29(3):77-84.
18. Loranger E, Canonne M, Daneault C, Chabot B. Effect of fibres on fluidized bed expansion parameters. *Chem. Eng. J.* doi:10.1016/j.cej.2009.05.022.
19. Robertson AA, Mason SG. Flocculation in Flowing Pulp Suspensions. *Pulp Paper Mag. of Canada.* 1954;55(3) Convention issue:263-269.
20. Van Den Akker JA. Flow in Fiber Suspensions and the Effects of Turbulence. *Tappi J.* 1954;37(11):489-494.
21. Thalen N, Wahren D. An Experimental Investigation of the Shear Modulus of Model Fibre Networks. *Svensk Pappersitd.* 1964;67(11):474-480.
22. Kerekes RJ. Pulp Flocculation in Decaying Turbulence: A literature review. *JPPS.* 1983;9(3):TR86-TR91.
23. Kerekes RJ, Schell CJ. Effects of Fiber Length and Coarseness on Pulp Flocculation. *Tappi. J.* 1995;78(2):133-139.
24. Beghella L, Eklund D. Some Mechanisms that Govern Fiber Flocculation. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 1997;12(2):119-123.
25. Andersson SV, Ringner J, Rasmuson A. The Network Strength of Non-flocculated Fibre Suspensions. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 1999;14(1):61-70.

CHAPITRE VII

ARTICLE SCIENTIFIQUE III

7.1 Avant-propos

L'article scientifique a pour titre anglophone : « Effect of fibres on fluidized bed expansion parameters ». Il a été soumis pour évaluation à la revue scientifique « Chemical Engineering Journal » de Elsevier en février 2009 et sera publié en octobre 2009 (*Chemical Engineering Journal*, Volume 152, Issues 2-3 (Octobre 2009), p. 530-536)..

Bien que ce chapitre corresponde à la version finale publiée, il est ressorti des commentaires des évaluateurs de la thèse ainsi que lors de la soutenance que certains compléments d'information seraient pertinents. La section 7.11 présente l'analyse de la pertinence du modèle de prédiction de la figure 7.10. L'appendice A présente les rapports statistiques originaux provenant du logiciel JMP 7.0 des équations de prédiction du coefficient d'expansion et de la vitesse terminale tandis que l'appendice B, la version formatée de l'article tel qu'il apparaîtra dans la revue.

Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont, dans l'ordre :

Eric Loranger, Ing. Jr., M.Sc.A

Étudiants au Doctorat en science de l'environnement

Centre Intégré en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières,
Département de chimie-biologie, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec,
Canada, G9A 5H7

Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Mélissa Canonne

Centre Intégré en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières,
Département de chimie-biologie, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec,
Canada, G9A 5H7

Courriel : meliguais@wanadoo.fr

Claude Daneault, Ph.D.

Directeur de thèse et titulaire de la chaire de recherche du Canada en fabrication des
papiers à valeur ajoutée

Centre Intégré en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières,
Département de chimie-biologie, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec,
Canada, G9A 5H7

Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Bruno Chabot, Ph.D.

Co-Directeur de thèse et auteur pour la correspondance

Centre Intégré en Pâtes et Papiers, Université du Québec à Trois-Rivières,
Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec,
Canada, G9A 5H7

Courriel : Bruno.Chabot@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M. Loranger est le principal auteur de cet article et a effectué une bonne partie des expériences scientifiques et développements associés. Mlle Canonne a participé au développement du montage expérimental de mesure de vitesse terminale ainsi qu'à la mesure de celle-ci. M. Daneault est le directeur de cette recherche et M. Chabot en est le codirecteur en plus d'être coauteur.

7.2 Résumé

De nouvelles avenues pour protéger l'eau potable et l'environnement doivent être intégrées dans les usines papetières afin de permettre au Canada d'atteindre ses objectifs de protection environnementale des écosystèmes. La fermeture poussée des circuits d'eau blanche s'avère la seule option possible pour l'atteinte de ces objectifs. Toutefois, une accumulation excessive des matières dissoutes et colloïdales dans les eaux blanches se produira. Cette situation génère des problèmes d'opération de la machine à papier ainsi qu'une réduction de la qualité des papiers. L'utilisation d'un lit fluidisé avec des supports appropriés est proposée pour enlever ces contaminants et permettre le recyclage des eaux. Cependant, la présence des fibres modifie significativement l'expansion du lit de supports en altérant la vitesse terminale des supports et le coefficient d'expansion de Richardson et Zaki. La floculation des fibres a été identifiée comme un paramètre clé dans ce comportement et doit être incluse dans les équations classiques qui régissent la fluidisation. Une loi de Newton modifiée ainsi qu'un nouveau modèle a été développé.

Mots-Clés : Lit fluidisé, fibres, fines, floculation, adsorption, matières dissoutes et colloïdales, facteur d'encombrement.

7.3 Abstract

Better ways to protect water resources and the environment must be implemented in the papermaking industry to help Canada achieve its strategic target in maintaining a healthy environment and ecosystems. Closing down paper machine whitewater systems is the only way to reach that goal. However, under such conditions, a build-up of dissolved and colloidal substances in whitewater occurs.

This results in lower paper quality and paper machine runnability problems. A fluidized bed reactor with modified solid sorbents is proposed to remove contaminants from paper machine whitewater prior to recycling. However, the whitewater fibre content significantly modifies bed expansion creating a major impact on the terminal particle velocity and the Richardson and Zaki expansion coefficient. Fibre flocculation was identified as a key characteristic that must be included in the classical equations describing fluidization. A modification for Newton's terminal velocity law and a new model for the expansion coefficient have been developed.

Keywords : Fluidized bed, fibres, flocculation, adsorption, dissolved and colloidal substances, crowding factor

7.4 Introduction

Papermaking is an industrial process using very large amounts of water. It also produces significant volumes of wastewater containing various amounts of pollutants. Although significant efforts have been made to reduce detrimental effects on the environment and ecosystems, the current growing economy/population will increase the competition between humans and other species for natural resources, especially water [1]. As water needs are increasing, the pressure to recycle and reuse water will increase. Therefore, further efforts by the papermaking industry will be required to help Canada achieve its strategic target in maintaining a healthy environment and ecosystems. One way to achieve that goal is to force paper mills to further reduce their fresh water consumption and reject loads by increasing whitewater system closure. However, a significant build-up of contaminants in process water will occur under those process conditions [2]. Moreover, economical considerations and virgin

fibre supply limitations adopted by the government of Quebec [3] are also promoting the use of recycled pulp, although they are considered an important source of contaminants. Both issues will then contribute to an excessive build-up of dissolved and colloidal substances (DCS) in whitewater leading to serious production problems or paper quality issues [4].

In order to overcome the excessive accumulation of contaminants in paper machine whitewater under highly closed systems, we are proposing a method to remove them by selective adsorption on modified solid sorbents (beads). The choice of contact technique must account for the presence of valuable cellulose particles (fibres and fines) and their clogging potential. A fluidized bed reactor provides efficient contact while enabling the recovery of fibres and fines. This technology has successfully been used in many applications to remove heavy metal ions [5,6], humic acid [7], and proteins [8]. However, those studies were carried out with liquids not containing any solid particles such as wood fibres.

A liquid fluidized system is characterized by a regular expansion of the bed of solid particles as the velocity of the liquid increases from the minimum fluidization velocity to the terminal velocity of the particles. For sedimentation or fluidization of uniform particles, Richardson and Zaki [9] showed that bed expansion is described by equation 7.1. The expansion coefficient (n) can be calculated using numerous correlations [9-11]; the most recent being by Khan and Richardson [12]. Terminal velocity (V_T) can be determined by a second correlation from Khan and Richardson [13] or with more classical equations from Stokes, Newton [14] or Van Allen. Newton's terminal velocity relation is expressed by equation 7.2. Typical equations used for predicting terminal velocity involve the terminal Reynolds number and the Galileo number. The Reynolds number is related to the flow regime while the Galileo number is related to the physical characteristics of the beads (density, diameter) and fluid properties (density, viscosity).

$$\frac{v_i}{v_T} = \varepsilon^n \quad (7.1)$$

$$\text{Re}_T = (3Ga)^{0.5} \quad (7.2)$$

From these parameters, equation 7.1 is used to predict the void fraction or bed height at any fluid velocity. These equations are valid for perfectly spherical particles and for pure liquids. Therefore, they cannot be applied in our case due to the presence of numerous solid particles (fibres and fines) that are expected to affect the bed expansion during fluidization. Therefore, bed expansion behaviour with such process water should include fibre and pulp suspension properties, and especially the flocculation phenomena of pulp. As in many papermaking processes, our study involves pulp suspensions where fibre flocculation is a critical phenomena that must be taken into account in the fluidization process. In an effort to characterize the fibre flocculation phenomenon, Kerekes and Schell [15] have defined a crowding factor. The crowding factor or number (N) is given by equation 7.3. This parameter represents the number of fibres in a spherical volume with a diameter equal to the length of a fibre and accounts for fibre morphology (length, coarseness) as well as fibre concentration.

$$N = \frac{C_m L^2}{\omega} \quad (7.3)$$

Kerekes and Schell [15] showed a direct correlation between the crowding factor and the number of contacts per fibre, thus describing flocculation. The higher the crowding number is, the higher the pulp flocculation potential. Assuming that a floc is an aggregate of a minimum of 3 fibres, the corresponding crowding factor value is 60. In order to calculate the crowding number, we need to determine the fibre length. However, a pulp's fibre length is not uniform but is rather a statistical

distribution of various fibre lengths. Huber et al. [16] established a new definition for the crowding factor in terms of spherical volume probability and value. With the integration over the fibre length range, the multiplication of the probability function by the spherical volume distribution gives the mean crowding number. The mathematical parameters added in their study have greatly complicated the determination of the formula, but they also showed that the use of the weighted average fibre length (L_w) with the Kerekes and Schell formula produces good results while keeping the crowding factor determination simple. The crowding number based on the weighted average fibre length is noted as N_w . As in the case of the crowding number, consistency is also closely related to floc strength [17]. The Young elastic modulus, the length to diameter ratio of the fibres, and the liquid turbulence also play a significant role [17]. Depending on turbulence conditions, transient and coherent flocs can be found in pulp suspensions [18]. For the same pulp properties, low or decaying turbulence will increase floc size and strength compared to high turbulence areas [19, 20].

In summary, the presence of fibres through fibre flocculation and/or floc strength may play a significant role on bed expansion behaviour. The objective of this study is to assess the effect of pulp suspension characteristics on the parameters used by Richardson and Zaki to describe a fluidized bed, namely the expansion coefficient (n) and the terminal velocity (V_T).

7.5 Materials and methods

7.5.1 Materials

7.5.1.1 Pulp and beads

Soda-lime glass (Fisher Scientific), acrylic, and stainless steel beads (Salem Ball) of 3 and 4 mm in diameter were selected as model particles for fluidization experiments as they cover a wide density spectrum. Beads were characterized and their properties are presented in table 7.1. Bead diameter was determined with a digital calliper meter (Starrett 797B) with a resolution of 0.01 mm. Ten beads were arbitrarily chosen and measured once. In order to determine the sphericity of the bead, the diameter of a single bead was measured in ten different axes. The bead diameter was then calculated from the average values. Beads density was calculated by weighting 10, 20, 30, 40 and 50 beads on a four-digit precision balance (Mettler Toledo AG245). The individual weight of a bead was then calculated from the slope of a linear regression between total weight and bead count. From the mean diameter, the average bead volume was determined which was used to calculate the bead density for each material

Table 7.1 Beads characteristics.

	Diameter (mm)	Density (kg/m ³)
3 mm Acrylic	3.00 ± 0.01	1196 ± 4.7
4 mm Acrylic	3.96 ± 0.01	
3 mm Soda-lime glass	2.93 ± 0.04	2616 ± 30.1
4 mm Soda-lime glass	3.96 ± 0.03	
3 mm Stainless Steel	2.99 ± 0.01	8044 ± 4.1
4 mm Stainless Steel	3.99 ± 0.01	

Pulp from different pulping processes was selected to obtain different fibre lengths from the same wood species. A typical newsprint whitewater sample was also tested and included in the modeling for comparison purposes. Stone groundwood (SGW), thermomechanical (TMP), Kraft pulp and the newsprint whitewater (WW) samples were supplied by an Eastern Canadian paper mill. Pulp and whitewater properties are presented in table 7.2. Average weighted length and coarseness are required to calculate the crowding factor as discussed in the introduction.

Table 7.2 Pulps properties.

	SGW	TMP	Kraft	News WW
Arithmetic average fibre length (mm)	0.28	0.66	1.21	0.16
Length-weighted fibre length (mm)	0.63	1.56	2.22	0.33
Fines content (%)	62.1	33.8	25.4	84.5
Coarseness (mg/100 m)	18.9	22.8	15.3	22.8

7.5.1.2 Experimental apparatus

Terminal velocity measurements were carried out using the apparatus presented in the schematic in figure 7.1.

The terminal velocity of the bead (1) was determined by measuring the time required for a bead to flow down a 1.5m long column of 6.16 cm in diameter (2). Due to the presence of fibres in the fluid, it was impossible to follow the bead flowing down the column. Therefore, a sound detector was used to determine the time for the bead to reach the bottom of the column. The very thin column base (4) was fitted with a stethoscope (5) that carried a sound wave to a microphone (6) through a short flexible tube of 1.9 cm in diameter. The electric signal from the microphone was then

amplified (7) to a set of headphones (8) to help the operator hear the sound of the bead impacting the bottom. The addition of a circulating pump (3) was required since pulp flocculates and settles to the bottom.

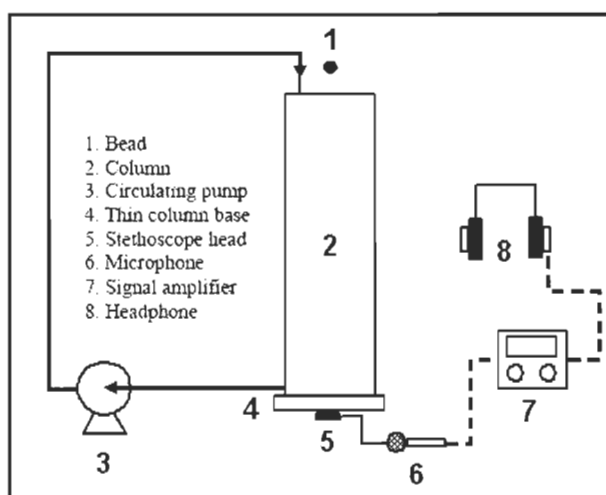


Figure 7.1 Schematic diagram of the experimental terminal velocity.

Bed expansions trials were carried out with a fluidized bed experimental setup shown in the schematic in figure 7.2.

The pump (2), from Grundfos (model JPS4-A), draws the feed pulp suspension from the tank which is equipped with a 1200 W heater. The water exits at the top of the column to the manual control valve (8). The fluidization column (10) is made of transparent polyvinyl chloride (PVC) (6.16 cm inner diameter and 1.25 m in length). A graduated tape positioned on the outside surface of the fluidization column is used to determine bed expansion during fluidization trials. The beads (9) are initially packed in the bottom of the column. The head of the reactor (11) fills up by the overflow from the reactor vessel. The head is then drained using gravity for a low flow rate or by a second pump (13) (Grundfos, model JPS4-A) through the control

valve (14) for a high flow rate. Signals from a type J thermocouple (5) (Omega engineering), from PX-181 pressure transducers (4, 7, 12) (Omega engineering), and from a magnetic flow meter (6) (ABB) are all fed to a personal computer equipped with a proper data acquisition card (DAS-801) (Omega engineering).

A homemade Visual basic program has been developed to record temperature, pressure and flow for each experiment. Sampling time was 5 sec. and the total duration of each data point was 2 min. The bed height was recorded 3 times during this time. All the measuring equipment has accuracy lower than 0.5% and the error on the bed height is 0.5 mm. This experimental setup has been designed for liquid flow rate ranging from 0 to 70 L/min and for bead weights of up to 1.5 kg.

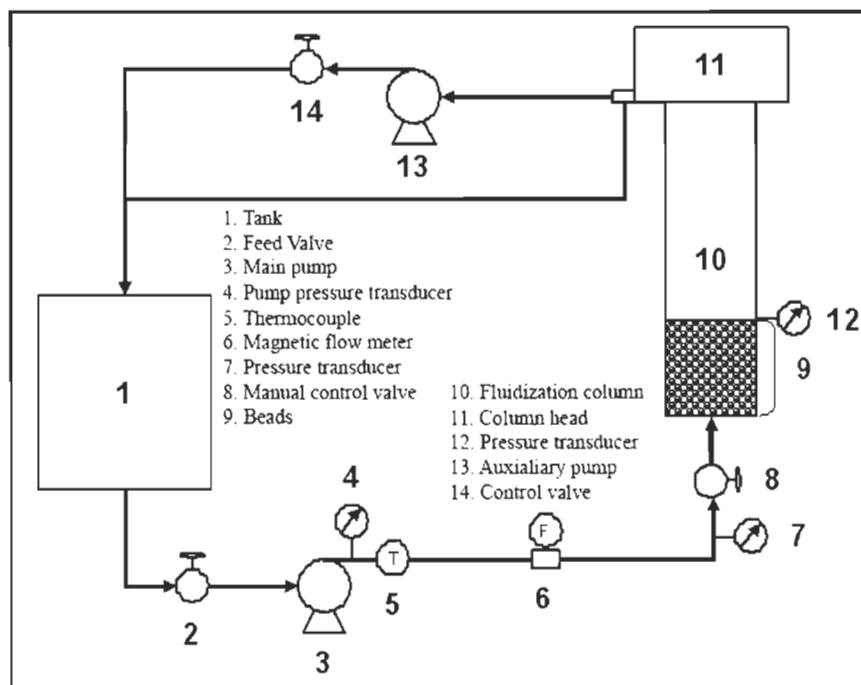


Figure 7.2 Schematic diagram of the experimental fluidized bed reactor.

7.5.2 Methods

7.5.2.1 Pulp suspensions

Over the years, the Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) has been standardizing the various methods used by papermakers. This association is very similar to the American Society for Testing and Material (ASTM) but for the pulp and paper industry. Accordingly, pulp slurries were prepared as described in TAPPI standard method T-262. Fibre length and coarseness were determined using a Fibre Quality Analyzer (FQA) according to TAPPI standard method T-271. Pulp slurries were allowed to stabilize at room temperature (25°C) prior to terminal velocity and bed expansion experiments.

7.5.2.2 Factorial design

A factorial design was used to study the effect of various bead types and sizes for SGW, TMP, Kraft and newsprint whitewater at several pulp slurry consistencies (Table 7.3) chosen with respect to typical industrial values. For example, 3 mm glass beads were subjected to 3 pulps (SGW, TMP, Kraft) at 4 consistencies (0, 0.05, 0.1, 0.2%) and to WW at 0.32% consistency. Consistency is defined as the weight percentage of oven-dry fibre over the total weight of the pulp suspension. As discussed previously,

Kerekes and Schell defined a crowding number to characterize the pulp suspension flocculation potential [15] as a function of pulp consistency and fibre length. In our case, the crowding factor ranged from 0.5 to 2.1 for SGW, 2.7 to 10.7 for TMP, 8.1 to 32.4 for Kraft, and 0.8 for the newsprint whitewater.

Table 7.3 Factorial design.

	SGW	TMP	Kraft	WW
3 mm Acrylic		Water, 0.05, 0.1, and 0.2%		0.32%
4 mm Acrylic				
3 mm glass				
4 mm glass				
3 mm Stainless Steel				
4 mm Stainless Steel				

7.5.2.3 Terminal velocity

Terminal velocity was determined with the apparatus described previously (figure 7.1). The time required for a bead to travel from the top to the bottom of the column was determined using a stopwatch with a precision of 1/100th of a second. The stopwatch was started when the bead was released by the operator and stopped when a hit was detected. Each pulp-bead combination was repeated 30 times to estimate the standard deviation. To ensure good dispersion and homogeneity of the pulp in the column, the pulp suspension was circulated using the pump for one minute before dropping the bead. The average of the 30 measurements was reported as the terminal velocity.

7.5.2.4 Expansion curves

Expansion curves were determined using the fluidized column filled with 1.5 kg of the appropriate beads and the initial bed height was recorded for reference. The experiments were carried out with tap water adjusted to the desired temperature (25°C) as a control and with pulp at the selected consistency. Expansion curves were constructed by adjusting the flow rate to a desired value, and then recording the height

of the bed with the graduated tape on the reactor vessel. Three trials were carried out for each experimental condition to estimate the variability of the test (standard deviation).

7.6 Results and discussion

7.6.1 Bed expansion curves

7.6.1.1 Determination of the standard deviation

The bed expansion curves for 4 mm soda-lime glass beads with tap water and Kraft fibres at the highest consistency (0.2%) are reported in figure 7.3. As stated in the methodology, each condition was repeated 3 times (circle, square and triangle markers). Results clearly show that expansion curves are very reproducible and exhibit very low variability as shown by the small error bars for each data point. The maximum deviation for the flow rate is 2.8% and 4.1% for the relative bed height, even with Kraft pulp at the highest consistency (0.2%). Relative bed height values are reported for comparison purposes. Since beads have different densities, for the same mass, different initial bed height values are measured.

7.6.1.2 Fluidization with pulp suspensions

Results show that the bed expansion is strongly dependent on bead density and diameter. As density rises, the flow rate required to achieve a given bed expansion increases. A 100% bed expansion (relative height) with water (25°C) for 3 mm acrylic beads requires a lower flow rate (6 L/min) than 3 mm soda-lime glass (21.2 L/min), and 3 mm stainless steel beads (43.5 L/min). As the bead diameter increases, the flow

rate required for a given bed height also increases. For example, 100% bed expansion with water (25°C) for 4 mm acrylic beads was achieved at a flow rate of 7.4 L/min, 24.7 L/min for 4 mm soda-lime glass, and 49.5 L/min for 4 mm stainless steel beads.

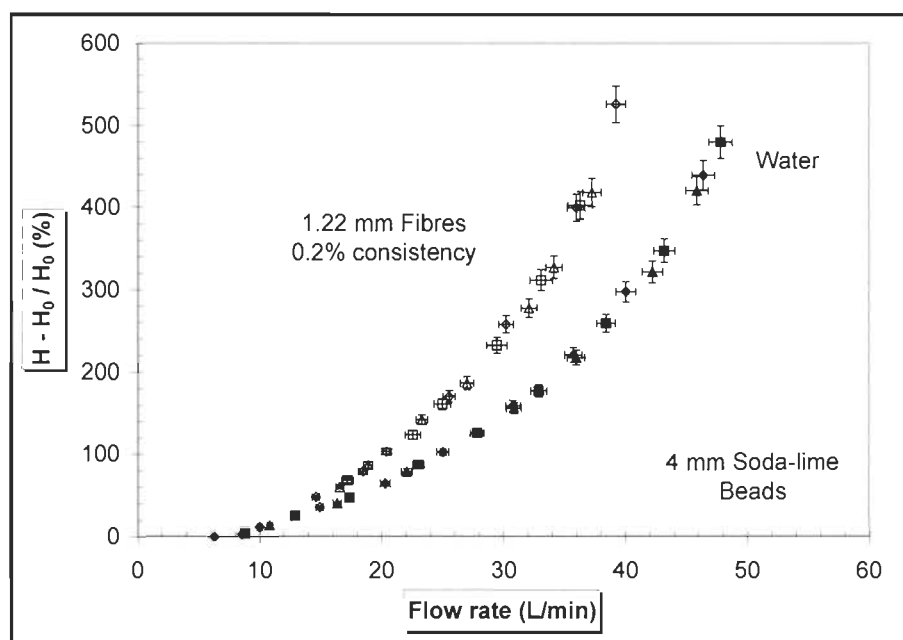


Figure 7.3 Standard deviations for bed expansion trials with 4 mm glass beads for water and Kraft pulp suspension at 0.2% consistency.

Figure 7.4 presents a typical bed expansion curve showing the effect of flow rate and Kraft pulp suspension consistency for 3 mm soda-lime glass beads. Results indicate the presence of two different flow regimes ranging around 15 L/min. At low flow rates (<15 L/min), Kraft pulp suspensions behaved much like water, while at higher flow rates (>15 L/min), the bed expansion increased with pulp consistency. This could be most likely attributable to fibre flocculation and floc strength. At low flow rates (<15 L/min), the bed is not fully expanded and the beads are more closely packed (low ϵ), thus creating a larger restriction to the flow of the pulp suspension

(higher pressure drop). Even if the flow rate is low, flocs formed below the bed (inlet) are probably broken apart due to collisions with the beads. Very small and strong transient flocs or individual fibres can thus flow through the bed without any significant contribution in lifting the beads. At higher flow rates, the bed is expanded with much more space between the beads (high ϵ). It has also been noticed that the upper part of the bed is stretched, thus resulting in a void fraction gradient from bottom to top. Since the bed is expanding in the column, it leaves more time and space for fibres to reflocculate as they travel towards the top of the column [19]. Moreover, the turbulence level from the bottom to the top of the column decays leading to the formation of larger and stronger flocs [20]. This phenomenon most likely contributes in lifting the beads during fluidization, much like a screen mesh and could explain the void fraction gradient observed, resulting in stronger exponential profiles for slurries at higher consistencies.

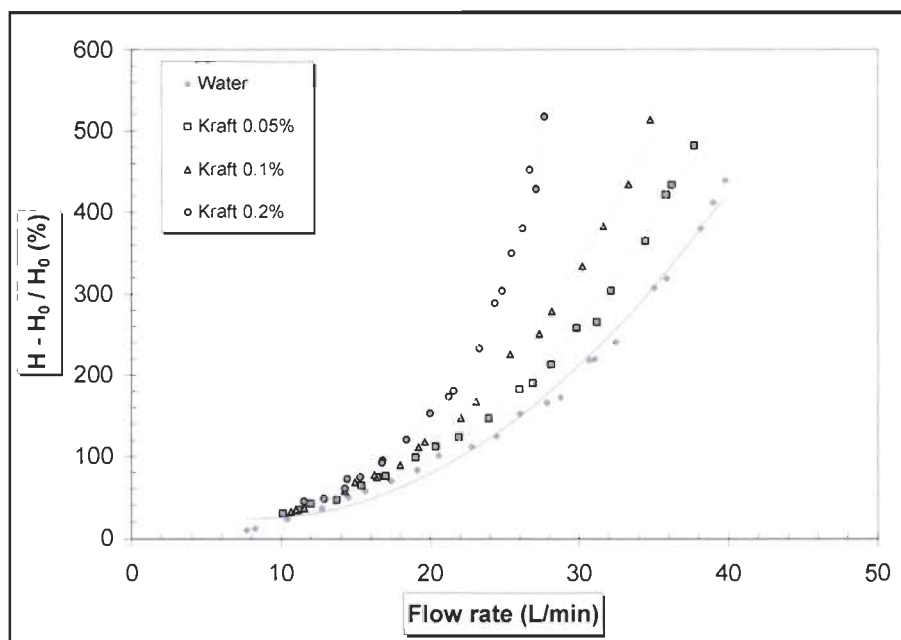


Figure 7.4 Bed expansions with Kraft pulp slurries for 3 mm soda-lime glass beads at 25°C.

Results for other pulp-bead combinations (data not shown) are in agreement with the hypothesis that fibre flocculation and floc strength are key parameters in the expansion of beads with fibre suspensions. Lower flocculation potential or crowding number, from lower consistency or shorter fibres, gives a lower exponential profile and a lower bed height for any given flow rate. Therefore, the classic fluidization behaviour mentioned earlier with regard to bead density and diameter apply.

7.6.2 Terminal velocity in pulp suspensions

7.6.2.1 Measurements

Figure 7.5 presents the effect of Kraft slurry consistency, bead diameter and density on the terminal velocity. Unfortunately, no data were reported with acrylic beads since it was impossible to clearly determine the impact of the bead at the bottom of the column. However, visual measurement was achieved in water and used as additional data for terminal velocity modeling (7.6.2.2).

As shown in figure 7.5, increasing the pulp consistency reduces the terminal velocity whatever bead diameter or density studied. Moreover, increasing the bead density increases the effect of consistency on terminal velocity. With respect to both diameters, the negative slope for stainless steel beads is about twice that of soda-lime glass beads. For the same bead density, the slope of the 3 mm beads is about 27% more negative than the slope for the 4 mm stainless steel or soda-lime glass beads. Thus, the maximum fibre impact is achieved for 3 mm stainless steel beads. It has been reported in literature [21] that if large and small particles are settling at low Reynolds numbers, the path of both particles will not be in straight line but rather curved. Basically, the turbulence generated by one particle interacts with the other even when the particles are not close enough to touch each other. As a result, both

particles settle faster than single particles alone. The same analogy may apply in our case, if fibre flocs and beads are considered as two particles. The soda-lime glass beads settle at low Reynolds numbers while stainless steel beads settle at high Reynolds numbers. Under the latter conditions, the particles settle down in a straighter path and are not accelerated by the flocs, but rather slowed down as they hit fibre flocs during sedimentation. This explanation is in agreement with results observed for stainless steel beads which exhibit a stronger terminal velocity reduction than soda-lime glass beads

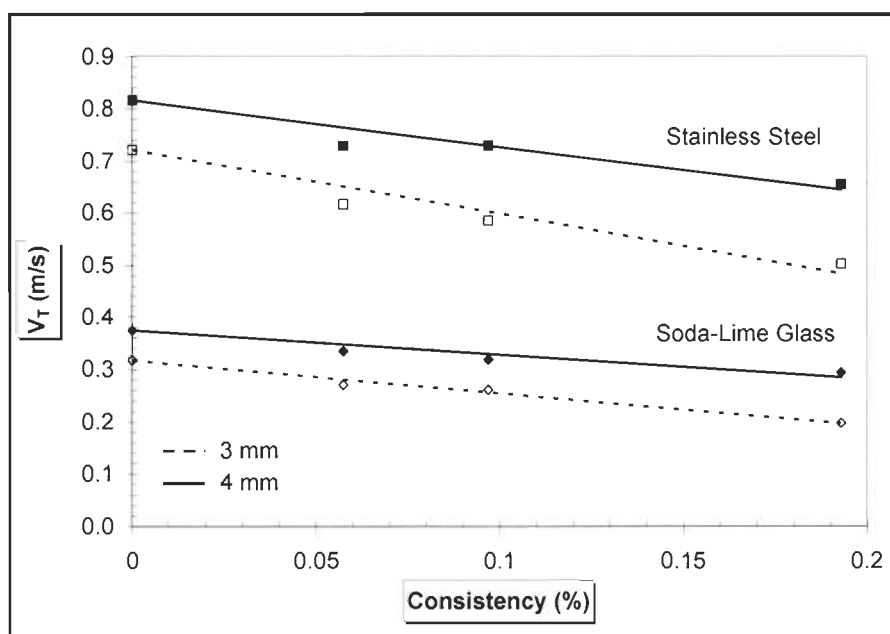


Figure 7.5 Terminal velocity with Kraft pulp slurry for 3 and 4 mm beads at 25°C.

In summary, stainless steel beads dissipate more energy when contacting fibre flocs resulting in a straighter falling path. The curved falling path for soda-lime beads may reduce the quality and the quantity of contacts, thus dissipating less energy.

In order to assess the effect of consistency on various pulp or fibre lengths, figure 7.6 shows the result of terminal velocity for 3 mm stainless steel and various pulp slurries. Results show that Kraft slurries exhibit a stronger effect on terminal velocity. This was expected since the flocculation potential (crowding factor) of Kraft pulp is higher, resulting in stronger flocs, thus having a higher interference with the beads. SGW and TMP pulp curves are similar but TMP slurries seem slightly lower. For all the beads (data not shown), the terminal velocity reduction was found to follow the flocculation potential order.

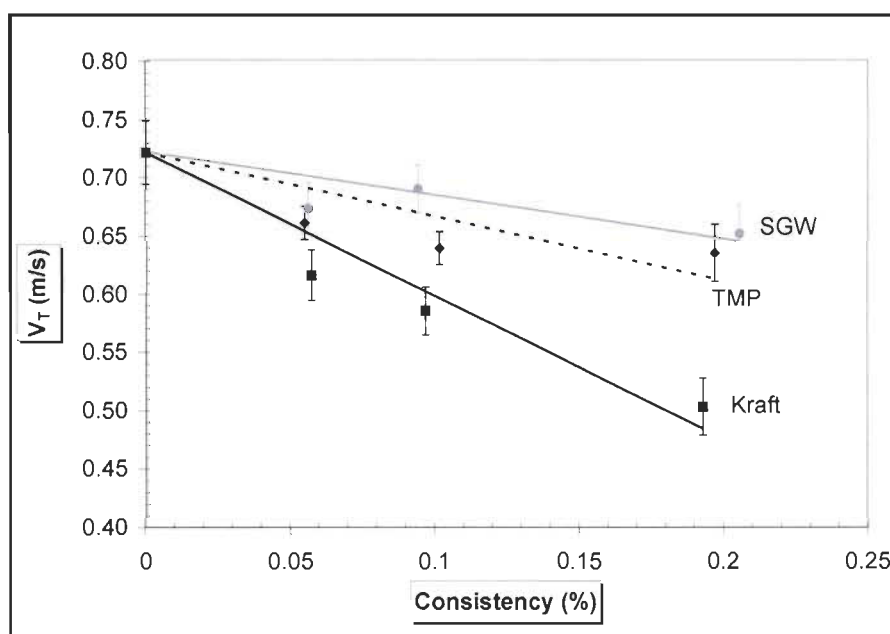


Figure 7.6 Terminal velocity for 3 mm stainless steel and various pulps at 25°C.

As time elapses, the pulp starts to flocculate, depending on the crowding factor, and begins to settle. It has been reported [22] that the overall solid flux toward the bottom is compensated by an upward flow of fluid, increasing turbulence within the liquid. This increase in turbulence could easily increase the drag force on the bead

and reduce their terminal velocity when they are dropped in a slowly flocculating and settling pulp.

7.6.2.2 Terminal velocity modelling

In order to be able to predict the terminal velocity for various pulp and bead characteristics, multiple linear regression analysis using a statistical modeling software (SAS JMP 7.0) was used to determine the key variables. As presented in equation 7.2, the terminal velocity is expressed from the Galileo number and stands only for pure liquids. The linearization of Newton's equation leads to equation 7.4.

$$\ln(\text{Re}_T) = 0.5 \ln(3Ga) \quad (7.4)$$

The effect of the fibre was studied using pulp properties, namely: consistency, fibre length, fines content, and the crowding factor as well as fluidization variables (bead diameter and density, Galileo number, Reynolds number). Second order interactions for all combinations were analyzed but found to be insignificant. At a 95% confidence limit, the key modeling variables for the terminal velocity were the Galileo number and the crowding factor. Therefore, the crowding factor (N_w) was introduced in the equation in the form of $\ln(1+N_w)$. This term was used to remove the mathematical discrepancy resulting for the following case: If N_w is equal to 0 (for water alone), $\ln(1+N_w)$ gives 0 instead of the indetermination resulting from $\ln(0)$. The final model correlation, based on multiple linear regressions of the linearized variables, is given by equation 7.5.

$$\text{Re}_T = 0.8834(3Ga)^{0.5} (1 + N_w)^{-0.0766} \quad (7.5)$$

The pre-exponential factor (0.8834) and the exponent term for the Galileo number (0.5) were validated by the linear regression of Re_T vs. $3Ga$ (not shown) with

water data. Thus the terminal velocities measured are 88.3% of the values predicted by Newton's law, giving an 11.7% deviation. Experimental deviations from Newton's settling law were also reported elsewhere in literature [23]. This study showed that the actual limitation of the equation was the assumed linearity of the falling path, the near perfect sphericity of the beads and a low fluid turbulence. Any deviation from these assumptions will reduce the actual terminal velocity from Newton's predicted value. The factor is therefore a correction of Newton's law for our system and is not associated with the fibre effect, thus reinforcing the utility of the crowding factor. Therefore, equation 7.5 predicts the experimental results with great accuracy as shown in figure 7.7. Equation 7.5 should be used within the limitation of the experiments, i.e. $6.5 \times 10^4 < Ga < 7.9 \times 10^6$ and $0 < N_w < 33.4$ for a Re_T in the range of 390 to 4150, since the validity was not tested beyond these values.

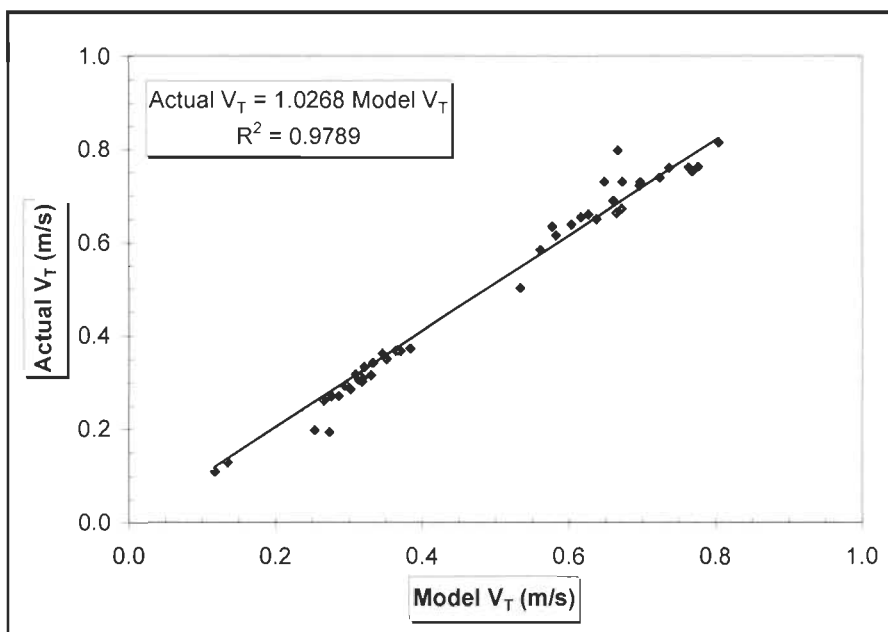


Figure 7.7 Actual vs Model predicted terminal velocity for all the beads-pulps combinations at 25°C.

7.6.3 Expansion coefficient in pulp suspensions

7.6.3.1 Measurements

As stated in the Richardson and Zaki equation, the expansion coefficient plays a very significant role in describing the exponential trend of bed expansion. However, the void fraction is rather difficult to measure requiring specialized equipment such as conductivity electrodes [24] or x-ray sources [25].

The bed height was thus measured and the void fraction calculated. For a known mass and density of beads, we can easily estimate the volume it occupies (V_B). From the bed height (H) and the column cross sectional area (A_R), we can determine the total volume of the column (V_R). The void volume (V_V) is then calculated by subtracting V_R from V_B . The void fraction (ε) is now reported as the ratio V_V/V_R . This calculation method was based on the assumption that the void fraction is homogeneously distributed throughout the column. However, we know that bed stretching occurs during fluidization at high pulp consistency and care must be taken in the analysis of the void fraction. The liquid velocity (V_i) was calculated from the ratio of the incoming flow rate (Q_i) to the reactor cross sectional area (A_R). The data was fitted by linear regression to a linearized form of Richardson and Zaki (equation 7.6).

$$\ln(V_i) = \ln(V_T) + n \ln(\varepsilon) \quad (7.6)$$

As described in the Di Felice study [22], terminal velocity values estimated from Richardson and Zaki using our data was found to be smaller than the actual experimental values (not shown). In an effort to reduce this deviation, the intercept of each linear regression in equation 7.6 was forced to the terminal velocity value previously obtained. The expansion coefficient was then associated to the slope of the

corrected linear regression. The experimental error for the slope determination was small in the case of the soda-lime glass (about 1.4%) while larger for stainless steel beads (about 5.6%). Figure 7.8 shows the results obtained for Kraft pulp slurries and various bead types. The expansion coefficient with regards to consistency exhibits a quadratic trend for every type of bead studied. The expansion coefficient reaches a minimum at 0.1% consistency while the 0.2% value is very similar to water. The presence of a minima was also reported in another study where the expansion coefficient was plotted against biofilm thickness on inert particles [26] but no insight was given.

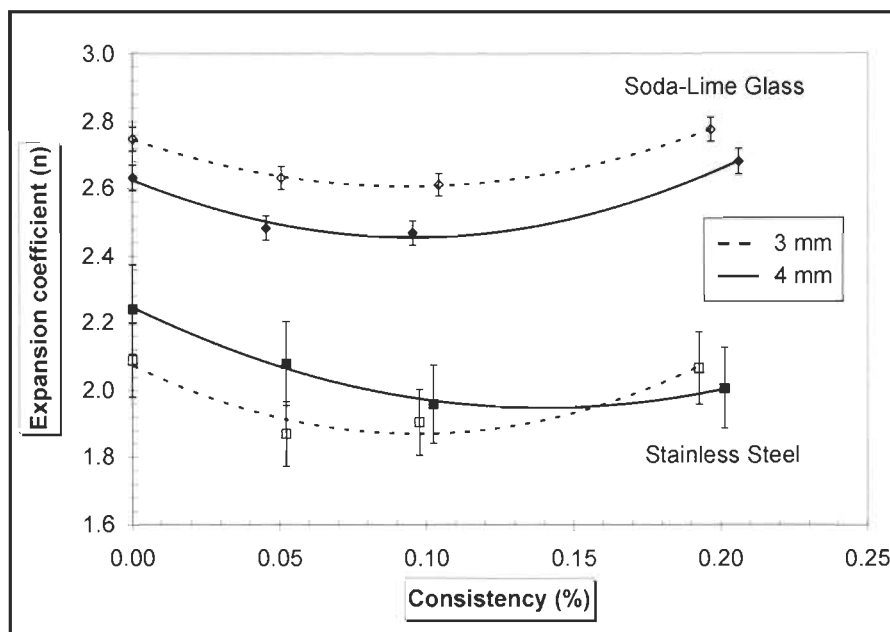


Figure 7.8 Expansion coefficient with Kraft pulp slurry for 3 and 4 mm beads at 25°C.

However, taking into account the experimental error, stainless steel curves are not statistically different from each other while the soda-lime glass curves are different. At a given consistency, an increase in bead density reduces the value of n .

and in the case of the soda-lime glass beads; an increase in bead diameter also results in a reduction in the value of n . These results agree with a study from Baldock and al. [27] for both variables. In order to investigate the effect of fibre length, data from the 3 mm soda-lime glass beads were plotted in figure 7.9.

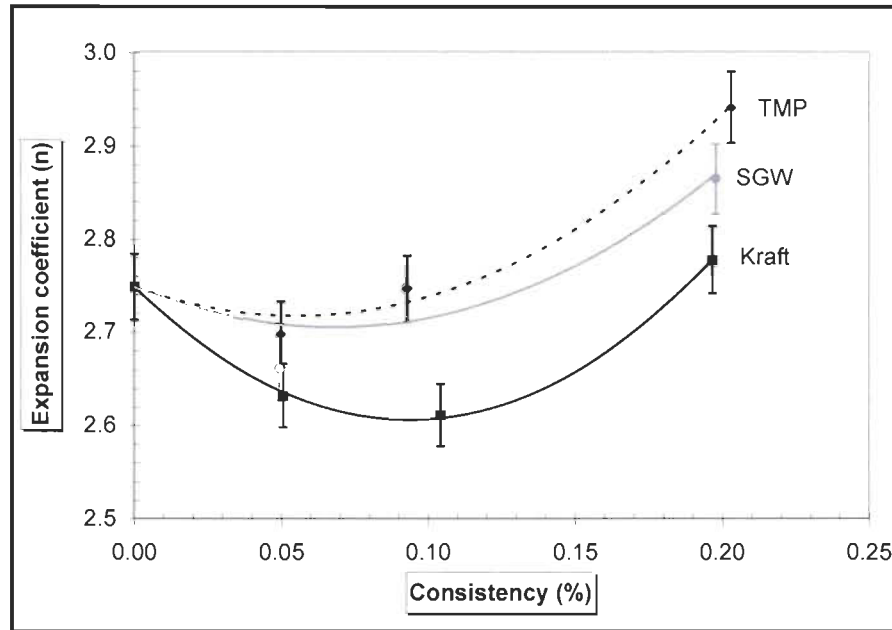


Figure 7.9 Expansion coefficient for 3 mm soda-lime glass and various pulps at 25°C.

We can conclude that TMP and SGW pulps behave similarly. Both pulps exhibit a small decrease in their terminal velocity as shown in figure 7.6. A similar trend has been found for soda-lime glass beads (data not shown). Both types of pulp also have a small crowding factor, thus low flocculation potential and less bed stretching resulting in a void fraction similar to water. According to equation 7.1 if the decrease of V_T is small and the increase for ϵ is limited, then any increase in V_i must be accounted for in the n value. However, Kraft pulp does not appear to follow this trend. The Kraft curve reaches a minimum at 0.1% with a stronger quadratic trend

in comparison to SGW or TMP. Kraft pulp exhibits a high terminal velocity drop, high bed stretching, and thus a high ε variation. The mathematical concern with equation 7.1, expressed previously, is slightly transformed as the decrease of V_T and the increase of ε are significant. The expansion coefficient may thus have a lesser effect. This effect seems to be directly related to the crowding factor or flocculation potential since a more flocculated pulp increases the stretching phenomena of the bed, thus increasing the void fraction.

All the data from experiments (not shown) is in agreement with figures 7.8 and 7.9 showing the same quadratic trend but with a different magnitude. The 4 mm soda-lime curve is very similar to figure 7.9, but with lower values. For stainless steel beads, the fibre length effect observed for soda-lime glass shown in figure 7.9 was not found. In the case of stainless steel beads, the three curves are almost identical (data not shown). The bead density seems to have a significant effect on this behaviour and needs further investigation in order to be fully understood. For a given consistency, 3 mm stainless steel bead values are slightly higher than 4 mm beads but very close to the experimental error.

7.6.3.2 Expansion coefficient modelling

To predict the coefficient value of a fluidized bed with various types of pulp, multiple linear regression analysis was also used. From the statistical analysis with a 95% confidence limit, bead density, fibre length, Galileo number and the crowding factor were identified as key variables for the expansion coefficient. For the specific Reynolds number range targeted, unlike the terminal velocity case, the expansion coefficient is not given by an equation but rather by a constant value of 4.65 [9]. This value is clearly in disagreement with our experimental data. Therefore, a new

correlation based on the key variables identified was developed (Equation 7.7). Our experimental data were fitted with a high correlation coefficient (R^2) of 0.94.

$$\ln(n) = 1.518 - 4.198 \times 10^{-5} \rho_B - 132.6L - 2.901 \times 10^{-2} \ln(Ga) + 3.568 \times 10^{-2} \ln(1 + N_w) \quad (7.7)$$

The parity plot of figure 7.10 shows a very good prediction capability for equation 7.7, within our experimental conditions, i.e. $6.5 \times 10^4 < Ga < 7.9 \times 10^6$, $0 < N_w < 33.4$, $1200 < \rho_B < 8000 \text{ kg/m}^3$ and $0 < L < 1.22 \text{ mm}$ with n in the range of 1.75 to 3.2. On the whole range of experiments, the maximum error reported is 9% while the mean error is 0.1%. Combining equations 7.5 and 7.7, we can now predict the expansion of a bed of various beads in the presence of various types of fibre. Both parameters (n and V_T) are affected by the presence of fibres or their flocculation characteristics and this implies a correction to the usual Richardson and Zaki equation used in a fluidized bed reactor.

7.7 Conclusions

The purpose of this work was to determine the effect of fibres on the n and V_T parameters used in the Richardson and Zaki equation to describe a fluidized bed expansion.

The following are the major findings of this study:

1. Flocculation of the pulp during fluidization was found to exert a very significant effect on bed expansion, especially at flow rates higher than 15 L/min. The pulp flocs act like a screen mesh and will drag the bead along in the fluidization column, thus stretching the height of the bed.
2. The terminal velocity of the beads was accurately predicted, within the experimental conditions, by a modified Newton law including a term for the

crowding factor (equation 7.5). Deviation from Newton's law reported in the literature for water was also observed in our experiments.

3. The expansion coefficient was also accurately described in the presence of fibres and the key variables were identified as bead density, fibre length, Galileo number and crowding factor. The variables were used to develop equation 7.7 which fits the data with very good accuracy within the experimental conditions.

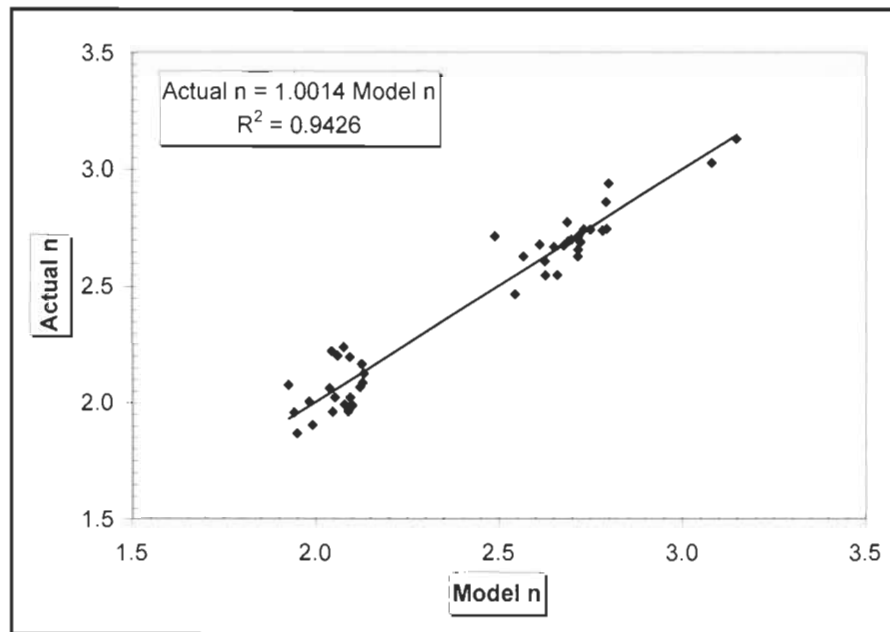


Figure 7.10 Actual vs Model predicted expansion coefficient for all the beads-pulps combinations at 25°C.

7.8 Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Canada Research Chair in Value-added Paper and NSERC for their financial support.

7.9 References

- [1] Environment Canada, Threats to Water Availability in Canada, NWRI Scientific Assessment Report Series No. 3, National Water Research Institute, Burlington, Ontario, 2004.
- [2] A. Geller, L. Gottsching, Closing Water Systems Completely in the Federal Republic of Germany, *Tappi J.* 65 (1982) 97-101.
- [3] G. Coulombe, J. Huot, J. Arseneault, E. Bauce, J.-T. Bernard, A. Bouchard, M.A. Liboiron, G. Szaraz, Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise, Bibliothèque nationale du Québec, 2004 (In French).
- [4] F. Linhart, W.J. Auhorn, H.J. Degen, R. Lorz, Anionic Trash: Controlling Detrimental Substances, *Tappi J.* 70 (1987) 79-85.
- [5] P. Zhou, J.-C. Huang, A.W.F. Li, S. Wei, Heavy Metal Removal from Wastewater in Fluidized Bed Reactor, *Water Resour.* 33 (1999) 1918-1924.
- [6] C. Lee, W. Yang, C. Hsieh, Removal of Copper (II) by Manganese-coated Sand in a Liquid Fluidized-bed Reactor, *J. Hazard. Mater.* B114 (2004) 45-51.
- [7] E.K. Kim, H.W. Walker, Effect of Cationic Polymer Additives on the Adsorption of Humic Acid onto Iron Oxide Particles, *Colloids Surf., A.* 194 (2001) 123-131.
- [8] Q. Lan, A. Bassi, J. Zhu, A. Margaritis, Continuous Protein Recovery from Whey Using Liquid-Solid Circulating Fluidized Bed Ion-Exchange Extraction, *Biotechnol. Bioeng.* 78 (2002) 157-163.
- [9] J.F. Richardson, W.N. Zaki, Sedimentation and Fluidisation Part 1, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 32 (1954) 35-53.
- [10] P.N. Rowe, A Convenient Empirical Equation for Estimation of the Richardson-Zaki Exponent, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1987) 2795-2796.
- [11] J. Garside, M.R. Al-Dibouni, Velocity-Voidage Relationships for Fluidization and Sedimentation in Solid-liquid Systems, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (1977) 206-213.
- [12] A.R. Khan, J.F. Richardson, Fluid-particle Interactions and Flow Characteristics of Fluidized Beds and Settling Suspensions of Spherical Particles, *Chem. Eng. Commun.* 78 (1989) 111-130.

- [13] A.R. Khan, J.F. Richardson, The Resistance to Motion of a Solid Sphere in a Fluid, *Chem. Eng. Commun.* 62 (1987) 135-150.
- [14] I. Newton, *Principia* Book II, Prop. XXXIX, Theor. XXXI, 1687.
- [15] R.J. Kerekes, C.J. Schell, Characterization of Fibre Flocculation Regimes by Crowding Factor, *J. Pulp Paper Sci.* 18 (1992) 32-38.
- [16] P. Huber, J.-C. Roux, E. Mauret, N. Belgacem, C. Pierre, Suspension Crowding for a General Fibre-Length Distribution: Application to Flocculation of Mixtures of Short and Long Papermaking Fibres, *J. Pulp Paper Sci.* 29 (2003) 77-84.
- [17] N. Thalen, D. Wahren, An Experimental Investigation of the Shear Modulus of Model Fibre Networks, *Svensk Pappersitd.*, 67 (1964) 474-480.
- [18] A.A. Robertson, S.G. Mason, Flocculation in Flowing Pulp Suspensions, *Pulp Paper Mag. of Canada Convention Issue* 55 (1954) 263-269.
- [19] S.G. Mason, Fibre Motion and Flocculation, *Tappi J.* 37 (1954) 494-501.
- [20] R.J. Kerekes, Pulp Flocculation in Decaying Turbulence: A literature review, *J. Pulp Paper Sci.* 9 (1983) TR86-TR91.
- [21] M. Han, D.F. Lawler, Interactions of Two Settling Spheres: Settling Rates and Collision Efficiency, *J. Hydr. Engrg.* 117 (1991) 1269-1289.
- [22] R. Di Felice, The Sedimentation Velocity of Dilute Suspensions of Nearly Monosized Spheres, *Int. J. Multiphase Flow* 25 (1999) 559-574.
- [23] P. Boogerd, B. Scarlett, R. Brouwer, Recent Modelling of Sedimentation of Suspended Particles: A Survey, *Irrig. and Drain.* 50 (2001) 109-128.
- [24] T. Renganathan, K. Krishnaiah, Voidage Characteristics and Prediction of Bed Expansion in Liquid-Solid Inverse Fluidized Bed, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 2545-2555.
- [25] C. Boyer, A.-M. Duquenne, G. Wild, Measuring Techniques in Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactors, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 3185-3215.
- [26] Z. Csikor, P. Mihaltz, L. Czako, J. Hollo, New Interpretation of Expansion in Biofilm-Coated Particle Fluidization, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 41 (1994) 608-614.

[27] T.E. Baldock, M.R. Tomkins, P. Nielsen, M.G. Hughes, Settling Velocity of Sediments at High Concentrations, *Coast. Eng.* 51 (2004) 91-100.

7.10 Nomenclature

A_R	Reactor Cross section area (m^2)
C_m	Mass consistency (%)
D_B	Bead diameter (m)
g	Gravitational acceleration (m/s^2)
Ga	Galileo number, $D_B^3 \rho_F (\rho_B - \rho_F) g / \mu^2$
H	Bed height (m)
H_0	Initial bed height (m)
L	Fibre Length (m)
L_A	Arithmetic average fibre length (m)
L_W	Weighted average fibre length (m)
M_B	Total bead mass (kg)
n	Expansion coefficient
N	Crowding number based on the arithmetic average fibre length
N_w	Crowding number based on the weighted average fibre length
Q_i	Incoming fluid flow rate (m^3/s)
Re_T	Reynolds number, $\rho_f V_T D_B / \mu$
V_B	Occupied volume of the beads, M_B / ρ_B (m^3)
V_i	Superficial liquid velocity (m/s)
V_R	Total reactor volume, $A_R H, V_B + V_V$ (m^3)

V_T Terminal velocity of the particles (m/s)

V_V Void volume, (m³)

ρ_B Bead density (kg/m³)

ρ_F Fluid density (kg/m³)

ε Void fraction

ω Fibre coarseness (kg/m)

μ Fluid viscosity (kg / m s)

7.11 Analyses complémentaires

Cette section fait suite à des commentaires sur la pertinence du modèle de l'équation 7.7 ainsi que sa capacité de prédiction de la figure 7.10. Compte tenu du fait que ce chapitre représente un article qui est déjà en publié, nous ajoutons ce supplément d'information dans une section à part.

La pertinence du modèle (équation 7.7) est contestée à deux niveaux : face aux données et leur ségrégation en grappe (3) et sur la relation linéaire résultat de la régression de ses données. En analysant attentivement la figure 7.10, on constate que la présence des 3 groupes de données correspond aux 3 densités de bille utilisées. Les billes d'acier se regroupent en bas de la régression ($n \approx 2,1$), les billes de verre au centre ($n \approx 2,7$) tandis que les billes d'acrylique se retrouvent en haut de la régression ($n \approx 3,1$). Selon cette figure, on pourrait être tenté de faire la moyenne des groupes de données et d'affirmer que l'on observe, en réalité, une oscillation autour d'une valeur. L'oscillation de la valeur autour de la moyenne pourrait résulter du hasard ou de l'expérimentation a proprement dite. Du côté de la régression linéaire multiple de

l'équation 7.7, elle représenterait une régression parmi 3 points seulement (grappe). Cette hypothèse pourrait très bien expliquer le très bon coefficient de corrélation observé à la figure 7.10 ($R^2 = 0,94$). De plus, la présence de trois valeurs moyennes serait en accord avec les observations de Richardson et Zaki [135] qui affirment que le coefficient d'expansion est constant pour notre régime d'écoulement ($Re_T > 500$) tel que défini à la section 7.10. Afin d'étudier davantage l'effet des fibres, il faut analyser la variation interne des grappes.

En analysant le groupe de billes de verre avec le même outil d'analyse ayant permis de développer l'équation 7.7 (SAS JMP 7.0), nous avons constaté, avec un niveau de confiance de 95%, que le diamètre de la bille, la consistance de la pâte ainsi que la longueur de fibre sont des variables significatives. La figure 7.11 présente le résultat de cette modélisation.

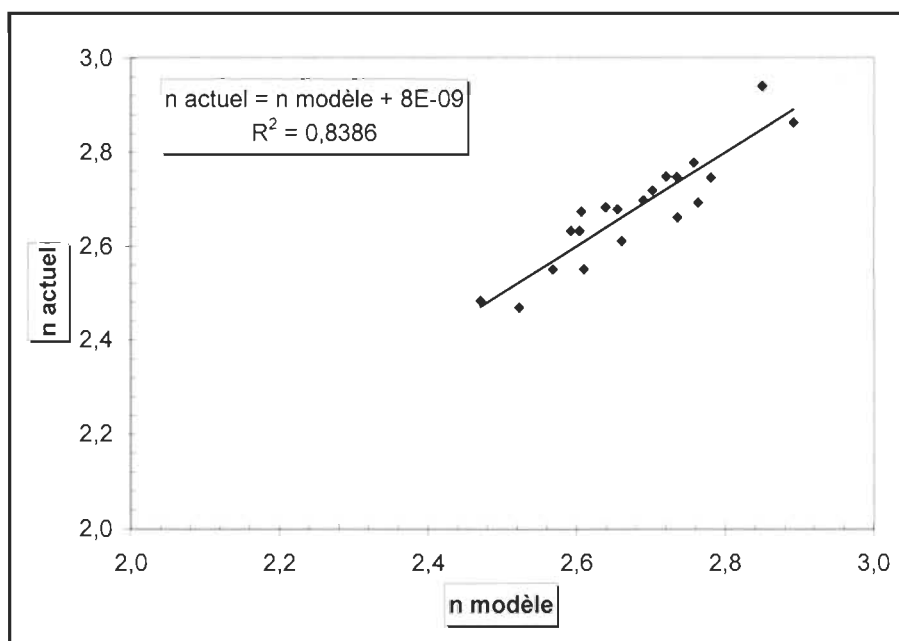


Figure 7.11 Coefficient d'expansion actuel et modélisé pour les billes de verre et les différentes combinaisons pâtes-consistances à 25°C.

D'après la figure 7.11, on peut facilement remarquer la tendance linéaire ($R^2 = 0,84$) ainsi que le bon étalement des données. Dans ce cas spécifique, la relation de l'équation 7.7 semble juste. En effet, le coefficient d'expansion des billes de verre est réellement fonction des caractéristiques des billes (densité et diamètre) et de la présence des fibres (longueur de fibres et consistance).

Afin de poursuivre l'analyse, le même traitement a été effectué sur les combinaisons pâtes-consistances avec les billes d'acier inoxydable. Avec un niveau de confiance de 95%, les variables significatives sont le diamètre des billes et la longueur de fibres. La figure 7.12 illustre l'écart entre les coefficients d'expansion actuels et modélisés.

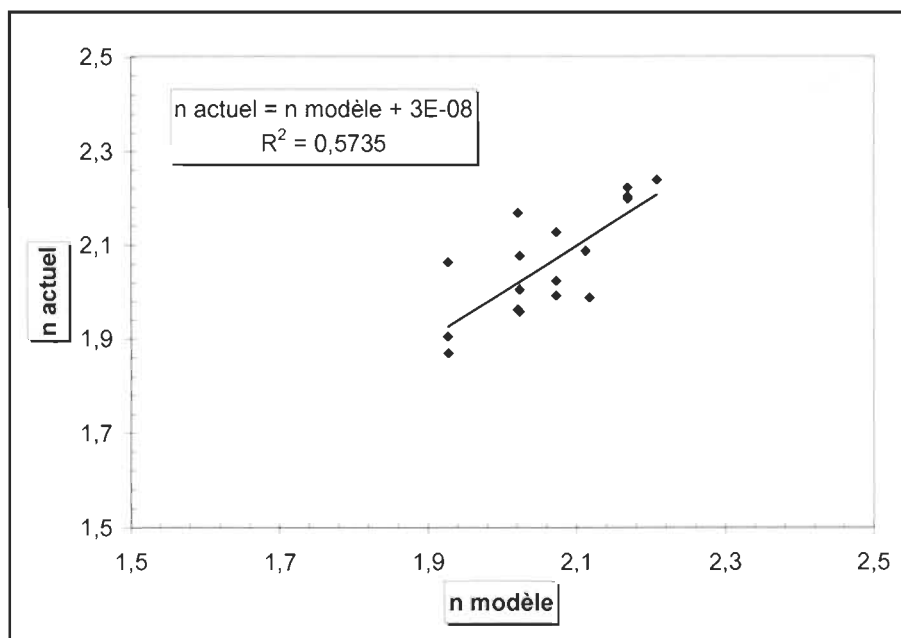


Figure 7.12 Coefficient d'expansion actuel et modélisé pour les billes d'acier inoxydable et les différentes combinaisons pâtes-consistances à 25°C.

À la lumière de la figure 7.12, il est clair que ces variables n'expliquent pas entièrement le comportement observé du coefficient d'expansion. La régression est linéaire, mais son faible coefficient de corrélation ($R^2 = 0,57$) nous indique que d'autres phénomènes, tels que le hasard ou des variables non considérées, sont responsables de cette variation. Dans ce cas, l'hypothèse d'une valeur moyenne unique de coefficient d'expansion à $2,06 \pm 0,11$ s'avère juste, au détriment de la relation exprimée par l'équation 7.7. Ce résultat est en concordance avec les figures 6.5 et 6.6 qui présentaient que très peu d'écart entre les courbes d'expansion de billes d'acier inoxydable à différentes consistances de pâte Kraft. Rappelons ici que l'effet de la pâte Kraft s'est toujours avéré être maximal pour l'ensemble des essais avec fibres (figure 6.7).

La même démarche que pour les figures 7.11 et 7.12 a été effectuée, mais cette fois en utilisant toutes les billes (densité et diamètre) et en présence d'une seule pâte. Cette analyse pour la pâte TMP a révélé que les variables significatives (niveau de confiance de 95%) sont la densité des billes, leurs vitesses terminales ainsi que le facteur d'encombrement. La figure 7.13 présente la qualité de prédiction du coefficient d'expansion en fonction des variables significatives. Selon cette figure, on remarque tout d'abord que la tendance linéaire avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,83$) mais aussi que cette relation linéaire quitte passablement l'idéalité. Cette déviation de l'idéalité est surtout prononcée au bas de la régression, dans une zone correspondant aux billes d'acier inoxydable. On peut toutefois conclure à une similitude au modèle de l'équation 7.7.

L'analyse des données provenant de la pâte Kraft a démontré que, de toutes les variables considérées, la densité des billes est la seule qui est significative avec un niveau de confiance de 95%. La figure 7.14 illustre cette situation peu particulière.

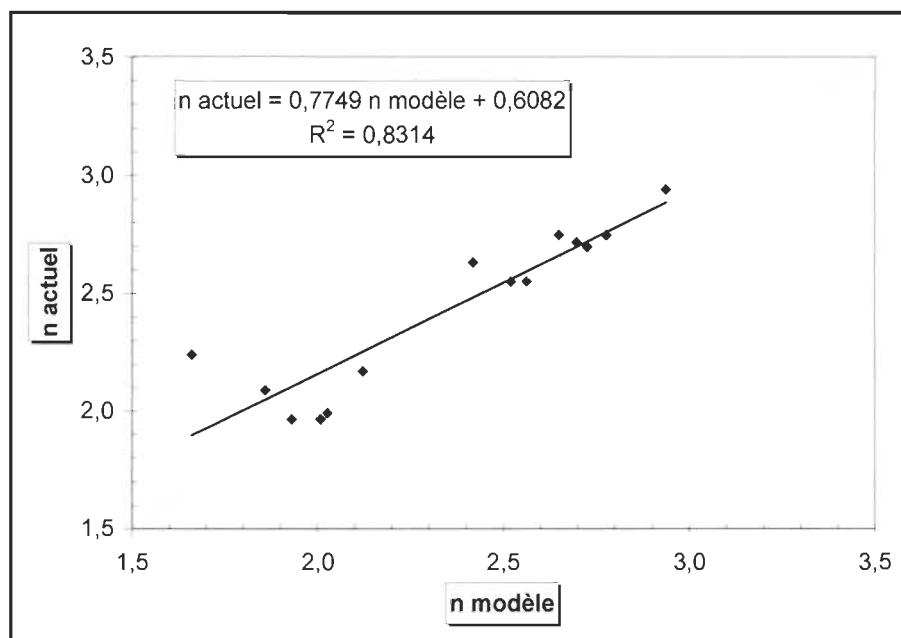


Figure 7.13 Coefficient d'expansion actuel et modélisé pour la pâte TMP et les différentes billes à 25°C.

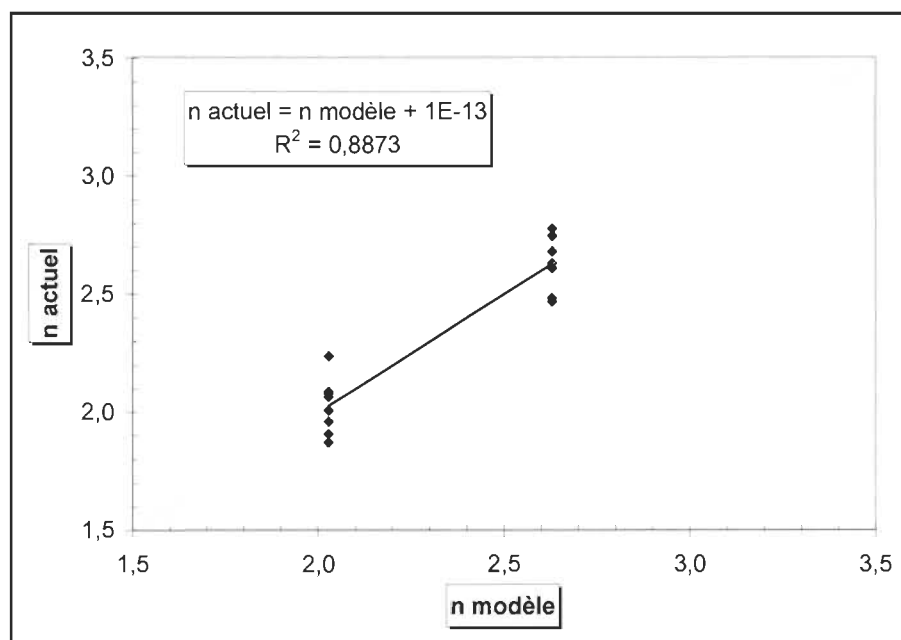


Figure 7.14 Coefficient d'expansion actuel et modélisé pour la pâte Kraft et les différentes billes à 25°C.

On constate aisément sur la figure 7.14, que la relation linéaire exprimée est de bonne qualité ($R^2 = 0,89$) mais qu'elle consiste en une régression entre deux lignes de points. Les deux lignes de points sont tout simplement le fruit de l'équation de prédiction qui ne comporte qu'une seule valeur prédite en fonction d'une valeur de densité. Donc, il s'agit vraiment de deux groupes de points qui diffèrent selon leur densité (verre ou acier inoxydable) avec très peu d'influence de la part des fibres.

En résumé, l'équation 7.7 prédit correctement les variables significatives pour la pâte TMP (figure 7.13) et les billes de verre (figure 7.11). Elle surestime toutefois l'importance de ces variables (effets des fibres) sur la variation du coefficient d'expansion dans le cas des billes d'acier inoxydable (figure 7.12). En effet, l'hypothèse de Richardson et Zaki [135], à savoir une valeur de n constante, s'est avérée plutôt exacte dans le cas des billes d'acier inoxydable. La densité des billes fut clairement identifiée comme étant responsable de la ségrégation des données. Dans ce sens, l'équation 7.7 présente toutes les corrections nécessaires afin de prédire le comportement du coefficient d'expansion. En effet, la densité des billes ($-4.198 \times 10^{-5} \rho_B$) et le nombre de Galilée ($-2.901 \times 10^{-2} \ln(Ga)$) expliquent l'étalement des données en groupes tandis que la longueur de fibres ($-132.6L$) et le facteur d'encombrement ($3.568 \times 10^{-2} \ln(1 + N_w)$) expliquent la variation à l'intérieur des grappes de données. Bien qu'elle ne décrit pas de manière exacte la variation du coefficient d'expansion des billes d'acier inoxydable en fonction de la présence des fibres, l'équation 7.7 est justifiée.

SYNTHÈSE ET CONCLUSION

Depuis l'invention du papier jusqu'à aujourd'hui, la fabrication du papier a toujours nécessité l'utilisation de beaucoup d'eau. Bien que des efforts considérables de rationalisation de la consommation d'eau fraîche et de la réduction des volumes d'effluents générés aient été accomplis depuis une trentaine d'années, cette consommation demeure encore élevée. Plusieurs stratégies ont été mise en place de la part des industriels afin de réduire davantage leur utilisation d'eau fraîche et leur quantité de rejet. Une de ces stratégies est la fermeture progressive de leur circuit d'eau de procédé. Toutefois, ce recyclage entraîne l'accumulation de certains contaminants nuisibles dans les eaux de procédés, notamment les matières dissoutes et colloïdales (MDC). Les mesures actuelles de contrôle chimique des MDC sont relativement efficaces mais leur potentiel d'application à des niveaux de contamination plus important est incertain. L'objectif global de cette recherche est donc de développer une nouvelle technologie d'enlèvement des MDC qui est efficace à de hautes concentrations de MDC et tout en étant économiquement viable.

Tout d'abord, avant de penser à développer une technologie d'enlèvement des matières dissoutes et colloïdales, il faut en connaître les principaux constituants et les principales sources. Le chapitre I traite largement de ce sujet. Les procédés papetiers comportent passablement d'étapes, et même de différents processus, de fabrication afin de faire passer les fibres d'un arbre à une feuille de papier. La pollution associée aux processus papetiers est surtout composée de matière organique et en suspension. De toutes les étapes, la fabrication du papier génère le plus de solides en suspension et le blanchiment génère le plus de matières organiques. Parmi les composés de la famille des MDC, l'acide polygalaturonique (PGA) a été identifié dans la littérature

comme un constituant majeur des déchets anioniques des effluents de pâtes thermomécaniques blanchies et bien qu'il représente que 5 % des MDC organiques dans la pâte, il représente 50 % des déchets anioniques potentiels.

Une fois la source et les principaux constituants des matières dissoutes et colloïdales identifiés, il est impératif de dresser un portrait des différentes techniques de traitement disponible. Dans ce sens, le chapitre II présentait les principales techniques physico-chimiques et biologiques de traitement. Plusieurs méthodes classiques se sont avérées inefficaces ou trop dispendieuses d'utilisation pour être considérées dans cette étude. Citons notamment les procédés membranaires qui peuvent être très performants en terme d'enlèvement des contaminants mais très coûteux d'opération et d'utilisation. Les procédés biologiques aérobiques, anaérobiques ou enzymatiques offrent des efficacités d'enlèvement intéressantes mais requièrent des conditions particulières d'opérations. De tous les procédés cités, l'adsorption semble avoir le meilleur potentiel d'application et d'innovation. En effet, la sélectivité du procédé face aux contaminants à enlever, le potentiel de réutilisation des supports et son implantation ponctuelle en usine constituent des avantages certains.

Le chapitre III de cette thèse porte sur une revue de littérature et une définition de sous objectifs qu'implique le choix de l'adsorption comme méthode de traitement. L'aspect conception d'un matériau adéquat s'est avéré essentiel et faisait partie inhérente de ce travail. Un support adéquat n'est pas l'unique limitation à cette technologie, il y a aussi tout l'enjeu de la méthode de contact. Face à cette revue de littérature, nous avons défini les deux sous objectifs suivants : soit synthétiser un support solide capable d'adsorber des contaminants spécifiques à partir d'une bille de verre par modification de sa surface et concevoir un réacteur à lit fluidisé en laboratoire, en étudier les paramètres d'opération, et en démontrer la faisabilité technique en présence de solides en suspensions.

Dans le chapitre IV, nous avons présenté les différentes tentatives de modification de surface des billes de verre. Les modifications à partir de polymère tel que le polyadmac se sont avérées un échec et ce, malgré le fait que des expériences similaires avec des silices ont été couronnées de succès (section 4.1). Suite à cette constatation d'échec, un autre modificateur fut étudié sur silice et sur bille de verre, les tensioactifs. La modification de silices avec du bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) et leur utilisation pour enlever un contaminant typique, l'acide polygalacturonique (PGA), a été à la hauteur de nos attentes (section 4.2). Dans la section 4.3, nous nous sommes attardés au transfert de ce succès aux billes de verre. Après une étude approfondie sur l'activation de surface, les essais de modification au HDTMA se sont avérés une réussite. Cependant, des problèmes de relargage du HDTMA lors des essais d'enlèvement du PGA nous ont forcés à abandonner cette modification. Dans le but de résoudre les problèmes de liaisons, principal responsable des résultats de désorption du HDTMA, nous avons effectué des essais de greffage. Les expérimentations de greffage du 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTS) sur les billes de verre ont été efficaces et des essais d'enlèvement de l'acide stéarique ont prouvé la résistance de cette modification (section 4.4.1.2). Cependant, la faible capacité d'adsorption de ce contaminant nous a amenés à des expérimentations d'augmentation de la surface spécifique des billes de verre (section 4.5). En nous inspirant de la méthode de Stöber, utilisée dans la fabrication de silice, nous avons augmenté la surface des billes de verre en y fixant des silices à l'aide de tétraéthylorthosilicate (TEOS). Une étude des conditions expérimentales les plus courantes nous a donné une augmentation de la surface par un facteur multiplicatif de 813 pour ainsi obtenir une valeur de $0,65 \text{ m}^2/\text{g}$ au lieu des $0,0008 \text{ m}^2/\text{g}$ original. Des études supplémentaires devront toutefois être effectuées afin d'augmenter davantage la surface spécifique de billes de verre au sodium de 3 mm de diamètre.

Les chapitres V à VII se consacrent à l'étude de la fluidisation en présence de fibres papetières et font l'objet de trois articles. Dans le chapitre V ou l'article 1, nous nous sommes appliqués à démontrer la faisabilité de la fluidisation avec un fluide contenant des solides en suspensions. À l'aide d'un réacteur maison et des capteurs nécessaires, nous avons étudié les différentes variables papetières (consistance, température) et caractéristiques de fibres (longueur de fibre) pour obtenir leur influence sur l'expansion du lit (hauteur) de billes. La variable ayant le plus d'influence sur l'expansion fut identifiée comme étant la consistance. Pour un même débit, une pâte de plus haute consistance augmentera davantage la hauteur du lit par rapport à l'eau pure. Dans le domaine de la fluidisation, l'équation de Richardson et Zaki exprime l'expansion d'un lit en fonction de la vitesse terminale des billes et d'un coefficient d'expansion (équation 5.1). À partir des données d'expansions, nous avons déterminé les paramètres de l'équation de Richardson et Zaki et nous avons pu conclure que le comportement d'un lit fluidisé avec des solides en suspensions y obéit, mais avec d'importantes corrections.

Dans le chapitre VI (article 2), nous avons poussé l'étude de la correction des paramètres encore plus loin en y incluant 2 autres matériaux, l'acrylique et l'acier inoxydable, ainsi que des billes d'un diamètre de 4 mm. Les premiers essais ont démontré une faible variation expérimentale des courbes d'expansions avec une erreur relative de 2,8 % sur le débit et de 4,1 % sur la hauteur. L'influence de la densité des matériaux et du diamètre a été démontrée pour l'eau. Plus la densité et le diamètre augmentent, plus la vitesse requise pour atteindre une hauteur fixe augmente. Pour expliquer le comportement des courbes de fluidisation avec les différentes pâtes, nous avons introduit le facteur d'encombrement. Ce facteur, bien connu en pâtes et papiers, donne une appréciation de la capacité de floculation d'une pâte. Grâce à ses concepts, nous avons pu identifier deux régimes bien distincts. Dans notre réacteur et pour des débits inférieurs à 15 L/min, l'ensemble des combinaisons

billes-pâtes se comporte comme l'eau. Pour des débits supérieurs à 15 L/min, la floculation de la pâte provoque un étirement du lit, d'où une augmentation de hauteur par rapport à l'eau. Les pâtes possédant une capacité de floculation supérieure ont montrées une expansion supérieure. La force intrinsèque du réseau fibreux a aussi été identifiée comme un paramètre clé de ce phénomène d'étirement. Des expériences complémentaires avec une eau de procédé industrielle permettent d'entrevoir une atténuation de ce phénomène. En effet, comme la capacité des eaux blanches à floculer est très faible, il ne fut pas surprenant de constater un comportement très peu différent des essais avec l'eau pure.

Avec les données recueillies lors des essais précédents (chapitre VI) et des expérimentations complémentaires, le chapitre VII (article III) se concentre sur l'élaboration de modèles pouvant prédire les corrections à apporter à la vitesse terminale (7.6.2) et au coefficient d'expansion (7.6.3). Les expérimentations complémentaires ont porté sur la mesure de la vitesse terminale des différentes billes. Des effets qui sont en apparence illogiques ont été observés. En effet, bien que les billes de plus forte densité, et de plus grands diamètres, possèdent une vitesse terminale supérieure, celles-ci sont plus freinées par les fibres. La perte de vitesse de billes d'acier inoxydable en fonction de la consistance est supérieure à la perte de vitesse des billes de verre et exhibe une tendance linéaire. Néanmoins, la floculation est encore au cœur de la réponse. Dans la littérature, on rapporte que la trajectoire de chute d'une bille plus légère dans un fluide ne sera pas nécessairement rectiligne comme le serait une bille plus lourde. Étant de trajectoire moins rectiligne, les billes de verre évitent une partie du choc avec les floes de fibre tandis que les billes d'acier inoxydable doivent carrément le traverser, dissipant ainsi plus d'énergie. Sans surprise, la pâte Kraft donne les réductions de vitesse les plus importantes. La contribution importante de cette étude a été l'élaboration d'une équation modèle (équation 7.5), basée sur l'équation de Newton (équation 7.2), permettant de prédire

la vitesse terminale en fonction des variables conventionnelles et papetières de façon fiable et précise (figure 7.7).

Toujours dans le chapitre VII, l'évolution du coefficient d'expansion en fonction de la consistance arbore une tendance quadratique (figure 7.8). Un minimum fut remarqué pour une consistance de 0,1 % et ce, peu importe les pâtes et les billes utilisées. Cette tendance a aussi été constatée et documentée dans la littérature sans beaucoup d'explication. L'influence du diamètre fut observée pour les billes de verre, mais pas pour les billes d'acier inoxydable. Tel que mentionné dans la littérature, une augmentation de la densité et du diamètre des billes a résulté en une diminution de la valeur du coefficient d'expansion (n). L'influence de la longueur des fibres accentue aussi cette baisse car nos données démontrent bien que la valeur de n est inférieure pour les fibres les plus longues (Kraft). En fonction des caractéristiques de notre système et des billes utilisées, les équations conventionnelles prédisent une valeur constante de 4,65, ce qui n'est clairement pas le cas. Une analyse statistique des données nous a permis d'identifier les variables clés qui influencent le coefficient d'expansion. Une nouvelle équation (équation 7.7) nous permet maintenant de décrire le comportement de n en fonction de la densité des billes, de la longueur des fibres, du nombre de Galilée et du facteur d'encombrement et ce, avec une bonne précision (figure 7.10). Sa validité a été présentée et démontrée à la section 7.11. L'obtention de cette équation 7.7 constitue également une contribution importante dans ce domaine.

En analysant l'ensemble de cette thèse, il est apparent qu'il reste encore beaucoup d'aspects à approfondir. L'étape la plus importante demeure la synthèse d'un support ayant la plus grande surface spécifique possible tout en étant compatible avec le lit fluidisé. Les expérimentations effectuées ont toutefois permis de faire un balayage de quelques-unes des techniques de modification envisageables. Depuis mes premières expérimentations dans ce domaine, plusieurs autres ressources se sont greffées à notre groupe de recherche et fait l'objet de plusieurs études en parallèle.

Notons que des essais futurs sur l'adsorption dans un lit fluidisé ainsi que des études de désorption des contaminants seront nécessaires afin de choisir le bon support.

L'originalité de cette thèse se retrouve en majorité dans l'étude de la fluidisation d'un lit de particules en présence de solides en suspension. Très peu d'applications possèdent ce genre de contraintes et encore moins avec des solides ayant la capacité de flocculer. L'obtention des équations de correction de la vitesse terminale et du coefficient d'expansion pour une utilisation avec l'équation de Richardson et Zaki constituent des contributions majeures au domaine de la fluidisation. Ces équations figurent d'ailleurs comme un des grands succès de cette recherche tout comme l'identification de la floculation comme le paramètre clé. Plusieurs travaux restent cependant à accomplir dans ce domaine. L'augmentation du nombre de conditions expérimentales (diamètre et densité des billes) pour les équations 7.5 et 7.7, l'influence de la floculation sur l'expansion du lit, le temps de résidence moyen, la diffusion et sur les profils de fraction de vide, l'étude de l'impact sur l'expansion des fibres courtes et leur morphologie constituent quelques exemples de travaux complémentaires à poursuivre.

En conclusion, le développement de l'adsorption dans un lit fluidisé comme une nouvelle technologie de traitement des eaux blanches papetières est sur la bonne voie. Le potentiel d'application est énorme et constitue, à mon avis, un des arguments clés dans l'implantation de cette technologie en industrie. Les résultats de cette recherche ne font que renforcer et appuyer ce sentiment.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Giguère, D. 2007. «Bilan annuel de conformité environnementale, secteur des pâtes et papiers 2006», Gouvernement du Québec, Ministère du développement durable, de l'Environnement et des parcs, Direction des politiques de l'eau, Services des eaux industrielles, Québec, 213 pages.
- 2 Diamantopoulos, A., Schlegelmilch, B. B., Sinkovics, R. R., Bohlen, G. M. 2003. «Can Socio-demographics Still Play a Role in Profiling Green Consumers? A Review of the Evidence and an Empirical Investigation». *Journal of Business Research*, 56: 465-480.
- 3 Wilenius, M. 2005. «Toward the Age of Corporate Responsibility? Emerging Challenges for the Business World». *Futures*, 37: 133-150.
- 4 Nylund, J., Lagus, O., Rosenholm, J.B. 1995. «Dissolved and Colloidal Substances from Mechanical Pulp Suspensions – Stability and Flocculation Behaviour». *Colloids and Surface A: Phys. and Eng. Aspect*, 104: 137-146.
- 5 Forrest, R. D. 1995. «Coming Clean. How Close is the Effluent-free Kraft Mill». *Papermaker*, 48(3): 17-19.
- 6 Linhart, F., W.J. Auhorn, H.J. Degen et R. Lorz. 1987. «Anionic Trash : Controlling Detrimental Substances». *Tappi J.*, 70(10): 79-85.
- 7 Coulombe G., Huot, J., Arseneault, J., Bause, E. Bernard, J.-T., Bouchard, A., Liboiron, M.A., Szaraz, G. 2004. «Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise», Bibliothèque nationale du Québec.
- 8 Rouleau, D. 2004. «L'industrie des pâtes et papiers au Québec, un bilan». *Les papetières du Québec*, Mars/Avril: 8-12.
- 9 Donat, V., Van de Ven, T.G.M, Paris, J. 2003. «Distribution of Dissolved and Colloidal Sunstances in the Forming and Press Sections of a Paper Machine», *J. Pulp Paper Sci.*, 29(9): 292-296.
- 10 Geller, A., Gottsching, L. 1982. «Closing Water Systems Completely in the Federal Republic of Germany», *Tappi J.*, 65(9): 97-101.

- 11 Alexander, S.D., Dobbins, R.J. 1997. «Build-Up of dissolved Electrolytes in a Closed Paper Mill System», *Tappi J.*, 60(12): 117-120.
- 12 Kekkonen, J., Lattu, H., Stenius, P. 2002. «Formation, Adsorption and Interactions of Poly-Dadmac/ Pectic Acid Complexes», *J. Pulp Paper Sci.*, 28(1): 6-12.
- 13 Wagberg, L., Odberg, L. 1991. «The Action of Cationic Polyelectrolytes Used for the Fixation of Dissolved and Colloidal Substances», *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, 6(3): 127-135.
- 14 Wagberg, L., Asell, I. 1995. «The Action of Cationic Polyelectrolytes Used for the Fixation of Dissolved and Colloidal Substances Part 2», *Col. and Sur. A: Phys. and Eng. Aspect*, 104: 169-184.
- 15 EPA. 1995. EPA office of compliance sector notebook project. «Profile of pulp and paper industry». 310-R-95-015. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office.
- 16 Smook, G. A. 1999. 2nd éd., «Handbook For Pulp and Paper Technologist», Angus Wilde Publications, Vancouver, Canada, pp. 45-53, 74-82, 264-294.
- 17 Sundholm, J. 1999. «Mechanical Pulping». Helsinki (Finlande): TAPPI Press, Fapet Oy, 428p.
- 18 Crotogino, R. H., Poirier, N. A., Trinh, D. T. 1987. «The Principles of Pulp Washing». *TAPPI J.*, 70(6) : 95-103.
- 19 Rintala, J. A., Puhakka, J. A. 1994. «Anaerobic Treatement in Pulp and Paper Mill Waste Management : a Review». *Bioressource Technology*, 47: 1-18.
- 20 Franzén, R., Jantunen, E. The Nordic Council of Ministers. 1993. «BAT 1999, Mechanical Pulping» in *Environnemental Issues within the Nordic Pulp and Paper Industry*. Copenhagen. Volume 2. Rept. 1993: 601.
- 21 Springer, A. M. 2000. «Industrial Environmental Control: Pulp and Paper Industry». Atlanta (GA): TAPPI Press.
- 22 Bajpai, P. 2000. «Treatment of Pulp and Paper Mill Effluents with Anaerobic Technology». Randalls Road, Leatherhead, Uk: Pira International.

- 23 Cârdu, M., Baica, M. 2002. «Regarding the Greenhouse Gas Emissions of Thermopower Plants». *Energy Conversion and Management*, 43: 2135-2144.
- 24 Howe, J. Michael, R. W. 1998. «Effect of Pulp Mill Effluent Irrigation on the Distribution of Elements in the Profile of a Arid Region Soil». *Environment Pollution*, 105: 129-135.
- 25 Owens, J. W. Swanson, S. M. Birkholz, D. A. 1994. «Environmental Monitoring of Bleached Kraft Pulp Mill Chlorophenolic Compounds in a Northern Canadian River System». *Chemosphere*, 29(1): 89-109.
- 26 Vass, K. K. Mukopadhyay, M. K. Mistra, K. Joshi, H. C. 1996. «Respiratory Stresses in Fishes Exposed to Paper and Pulp wastewater». *Environ. Ecol.*, 14(4): 895-897.
- 27 Lindstrom-Seppa, P. Hunskenen, S. Kotelevtsev, S. Mikkelsen, P. Rannen, T. Stepanova, L. 1998. «Toxicity and Mutagenity of Waste Waters from Baikalsk Pulp and Paper Mill: Evaluation of Pollutant Contamination in Lake Baikal». *Mar. Environ. Res.*, 46(1-5): 273-277.
- 28 Erisction, G. Larsson, A. 2000. «DNA A Dots in Perch (*Perca fluviatillis*) in Coastal Water Pollution with Bleachen in Pulp Mill Effluents». *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 46: 167-173.
- 29 Schnell, A. Steel, P. Melcer, H. Hodson, P. V. Carey, J. H. 2000. «Enhanced Biological Treatment of Bleached Kraft Mill Effluents : II. Reduction of Mixed Function Oxygenase (MFO) Induction in Fish». *Water Res.*, 34(2): 501-509.
- 30 O'connor, B. Kovacs, T. Gibbons, S. Strang, A. L. 2000. «Carbon Dioxide in Pulp and Paper Mill Effluent from Oxygen – Activated Sludge Treatment Plants as a Potential Source of Distress and Toxicity to Fish». *Water Quality Ressource Journal Can.*, 35(2): 189-200.
- 31 Baruah, B. K. 1997. «Effect of Paper Mill Effluent on Plankton Population of Wetland». *Environ. Ecol.*, 15(4): 770-777.
- 32 Yen, N.T. Oanh, N. T. K. Reutergard, L. B. Wise, D. L. Lan, L. T. T. 1996. «An Integrated Waste Survey and Environmental Effects of COGIDO, a Bleached Pulp and Paper Mill in Vietnam on the Receiving Water Body». *Global Environ. Biotechnol.*, 66: 349-364.

- 33 Kovacs, T. G. Martel, P. H. Voss, R. H. 2002. «Assessing the Biological Status of Fish in a River Receiving Pulp and Paper Mill Effluents». *Environ. Pollut.*, 118: 123-140.
- 34 D'surney, S. J. Eddy, L. P. Felder, D. P. Rodgers, J. H. Deardorff, T. L. 2002. «Assesment of the Impact of a Bleached Kraft Mill Effluent on a South-central USA River». *Environ. Toxicol.*, 15(1): 28-39.
- 35 Felder, D. P. D'surney, S. J. Rodgers, J. H. Deardorff, T. L. 1998. «A Comprehensive Environmental Assessment of a Receiving Aquatic System Near an Unbleached Kraft Mill». *Ecotoxicology*, 7: 313-324.
- 36 Stepanova, L. Lindstrom-Seppa, P. Hanninen, O. O. P. Kotelevtsev, S. V. Glaser, V. M. Novikow, C. N. 2000. «Lake Baikal: Biomonitoring of Pulp and Paper Mill Wastewater». *Aquat. Ecosyst. Health Manag.*, 3: 259-269.
- 37 Singh, R. S. Marwaha, S. S. Khanna, P. K. 1996. «Characteristic of Pulp and Paper Mill Effluents». *J. Ind. Pollut. Control*, 12(2): 163-172.
- 38 Archibald, F. 2000. «The Presence of Coliform Bacteria in Canadian Pulp and Paper Mill Water Systems – a Cause for Concern?». *Water Quality Ressource Journal Can.*, 35(1): 1-22.
- 39 Thompson, G. Swain, J. Kay, M. Forster, C. F. 2001. «The Treatment of Pulp and Paper Mill Effluent: a review». *Bioresour. Technol.*, 77(3): 275-286.
- 40 Lengyel, P. Engelhoffer, K. Papp, J. 1973. «The Use of Silicate and Polyelectrolytes for Flocculation». *EUCEPA Conference on Harmonizing Pulp and Paper Industry with Environment* (Rome, 7-11 mai) 491-503.
- 41 Lagacé, P. Stuart, P. R. Kubes, G. J. 1996. «Development of Physical-chemical Zero Discharge Process for a TMP-newsprint Mill». *Pulp and Paper Canada*, 97(11): 56-61.
- 42 Gubelt, G. Lumpe, C. Joore, L. 2000. «Towards Zero Liquid Effluents at Niederauer Muhle – The Validation of Two Noval Separation Technologies». *Pap. Technol. (UK)*, 41(8): 41-48.
- 43 Ben, Y. Dorris, G.M. Hill, G. Allen, J. 2001. «Contaminant Removal from Deinking Process Water, Part 1: Mill Benchmarking». *PAPTAC. 6th Research Forum on Recycling* (Magog, Qc): 145-153.

- 44 Zouboulis, A.I., Jun, W., Katsoyiannis, I.A. 2003. «Removal of humic acids by flotation». *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 231: 181–193.
- 45 Dionne, Y., Ricard, M., Dorris, G., Daneault, C. 2006. « Revisiting column flotation ». *12th PTS-CTP Deinking Symposium*, Liepzing, Germany, 25-27 Avril.
- 46 Ricard, M., Dorris, G., Lapointe, C., Dionne, Y., Daneault, C. 2008. « Prospect of using column flotation to decontaminate paper machine whitewater ». *13th PTS-CTP Deinking Symposium*, Liepzing, Germany, 15-17 Avril.
- 47 Ricard, M., Dorris, G. 2007. « Recirculation contaminates whitewater solids. Part I : Supernatant and fines isolation an characterization ». *PAPTAC. 93rd Annual Meeting*. (Montréal, Qc): B251-B262.
- 48 Ricard, M., Dorris, G. 2007. « Recirculation contaminates whitewater solids. Part II : Contamination of fines and fillers by extractives and metals ». *PAPTAC. 93rd Annual Meeting*. (Montréal, Qc): B263-B270.
- 49 Lee, C., Yang, W., Hsieh, C. 2004. « Removal of Copper (II) by Manganese-coated Sand in a Liquid Fluidized-bed Reactor ». *J. of Haz. Mat.*, B114: 45-51.
- 50 Shawwa, A. R. Smith, D. W. Sego, D. C. 2001. «Color and Chlorinated Organics Removal from Pulp Wasterwater Using Activated Petroleum Coke». *Water Res.*, 35(3): 745-749.
- 51 Kim, E.K. Walker, H.W. 2001. «Effect of Cationic Polymer Additives on the Adsorption of Humic Acid onto Iron Oxide Particules ». *Col. and Sur. A: Phys. and Eng. Aspect*, 194: 123-131.
- 52 Bob, M. Walker, H.W. 2001. «Enhanced Adsorption of Natural Organic Matter on Calcium Carbonate Particles through Surface Charge Modification». *Col. and Sur. A: Phys. and Eng. Aspect*, 191: 17-25.
- 53 Stevenson, F.J. 1982. « Humus chemistry : Genesis, Compositions, Reactions », 443p, New York (USA) : Wiley-Inter-Science.
- 54 Agra, S. 2001. Réduction de la consommation d'eau dans l'industrie des pâtes et papiers. 2^e éd. Vancouver (B.C.): Paprican, PAPTAC.
- 55 Freire, R. S. Kunz, A. Duran, N. 2000. «Some Chemical and Toxicological Aspects About Paper Mill Effluent Treatment with Ozone». *Environ. Technol.*, 21: 717-721.

- 56 Korhonen, S. M. Tuhkanen, T. A. 2000. «Effects of Ozone on Resins Acids in Thermomechanical Pulp and Paper Mill Circulation Waters». *Ozone : Sci. Eng.*, 22(6): 575-584.
- 57 Korhonen, S. M. Metsarinne, S. E. Tuhkanen, T. A. 2000. «Removal of Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) from Pulp Mill Effluents by Ozonation». *Ozone : Sci. Eng.*, 22(6): 575-584.
- 58 DePinho, M. N. Minhalma, M. Rosa, M. J. Taborda, F. 2000. «Integration of Flotation/ultrafiltration for Treatment of Bleached Pulp Effluent». *Pulp and paper Canada*, 104(4): 50-54.
- 59 Nuortila-Jokinen, J. Nyström, M. Söderberg, P. 1995. «UF and NF Pilot Scale Studies on Internal Purification of Paper Mill Make-up Waters». *TAPPI International Environmental Conference* (May 7-10, Atlanta, USA): 847-859.
- 60 Elefsiniotis, P. Hall, E.R. Johnson, R.M. 1995. «Contaminant Removal from Recirculated Whitewater by Ultrafiltration and/or Biological Treatment». *TAPPI International Environmental Conference* (May 7-10, Atlanta, GA): 861-867.
- 61 Webb, L. 1997. «Closing Up the Water Loop Without Closing Down the Mill». *Pulp and Paper International*, 39(6): 43-46.
- 62 Raycheba, J.M.T. 1990. *Membrane technology reference guide*, Ontario-Hydro, ON, Canada.
- 63 Dube, M. McLean, R. MacLatchy, D. Savage, P. 2000. «Reverse Osmosis Treatment: Effects on Effluent Quality». *Pulp Paper Canada*, 101(8): 42-45.
- 64 Johnson, R. Hall, E. R. 1996. «The Biological Treatment of Recirculated Whitewater at High Temperatures». *Pacific Coast and Western Branches of the Technical Section CPPA* (May 16-18, Jasper, Canada).
- 65 Stuthridge, T. R. Campin, D. N. Langdon, A. G. Mackie, K. L. Mcfarlane, P. N. Wilkins, A. L. 1991. «Treatability of Bleached Kraft Pulp and Paper Mill Wastewaters in a New Zealand Aerated Lagoon Treatment System». *Water Sci. Technol.*, 24(3/4): 309-317.
- 66 Bryant, C. W. Barkley, W. A. Garret, R. M. Gardner, F. D. 1997. «Biological Nitrification of Kraft Wastewater». *Water Sci. Technol.*, 35(2-3): 147-153.

- 67 Welander, T. Lofqvist, A. Selmer, A. 1997. «Upgrading Aerated Lagoons at Pulp and Paper Mills». *Water Sci. Technol.*, 35(2-3): 117-122.
- 68 Junna, J. Ruonala, S. 1991. «Trends and Guidelines in Water Pollution Control in the Finnish Pulp and Paper Industry». *Tappi J.*, 74(7): 105-111.
- 69 Rintala, J.A. Lepistö, S.S. 1992. «Anaerobic Treatment of Thermomechanical Pulping Whitewater at 35-70°C». *Water Research*, 26(10): 1297-1305.
- 70 Poggi-Varaldo, H. M. Estrada-Vasquez, C. Fernandez-Villagomez, G. Esparza-Garcia, F. 1996. «Pretreatment of Black Liquor Spills Effluent». *Proceedings of the Industrial Waste Conference* (West Lafayette, USA), 51: 651-661.
- 71 Sandquist, K. K. Sandstrom, E. 2000. «A Novel Technology to Treat Foul Condensate and NCG Gases in a Closed Loop». *TAPPI International Environmental Conference and Exhibit* (Denver, CO), vol. 1: 147-155.
- 72 Jackson-Moss, C. A. Maree, J. P. Wotton, S. C. 1992. «Treatment of Bleach Plant Effluent with the Biological Granular Activated Carbon Process». *Water Sci. Technol.*, 26(1-2): 427-434.
- 73 Sharyo, M.H.H.M.Y.H. 1993. «The recent progress and general status of the lipase pitch control technology in Japan». *Jpn. Tappi J.*, 47(10): 41-45.
- 74 Thornton, J. 1994. «Enzymatic Degradation of Polygalacturonic Acids Released from Mechanical Pulp in Peroxide Bleaching». *TAPPI J.*, 77(3): 161-167.
- 75 Cai, Y.J. Zhang, X. De Jong, E. Beatson, R. P. Saddler, J. N. 1998. «Fungal Treatment of Organic Contaminants Present in the Whitewater of a Thermomechanical Pulp Mill». *7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry* (June 16-19, Vancouver, Canada), Vol. C: 155-158.
- 76 Choudhury, S. Sahoo, N. Manthan, M. Rohela, R. S. 1998. «Fungal Treatment of Pulp and Paper Mill Effluents for Pollution Control». *J. Ind. Pollution Control*, 14(1): 1-13.
- 77 Saddler, J. N. Zhang, X. Beatson, R.P. Stebbing, D.W. Cai, Y. Soong, J. J. 2001. «Enzymatic and Microbial Treatment of Concentrated and Recycled Pulp Mill Effluents». *Sustainable Forest Management Network*, Project Report 2001-21, University of Alberta.

- 78 Kim, E.K., Walker, H.W. 2001. «Effect of Cationic Polymer Additives on the Adsorption of Humic Acid onto Iron Oxide Particles». *Col. and Sur. A: Phys. and Eng. Aspect*, 194: 123-131.
- 79 Bob, M., Walker, H.W. 2001. «Enhanced Adsorption of Natural Organic Matter on Calcium Carbonate Particles through Surface Charge Modification». *Col. and Sur. A: Phys. and Eng. Aspect*, 191: 17-25.
- 80 Bai, R., Zhang, X. 2001. «Polypyrrole-Coated Granules for Humic Acid Removal». *J. of Colloid and Inter. Sci.*, 243: 52-60.
- 81 Chang, M.-Y., Juang, R.-S. 2004. «Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay». *J. of Colloid and Inter. Sci.*, 278: 18-25.
- 82 Guyard, A., Chabot, B., Daneault, C. 2007. «Use of cationic polyelectrolytes for the fixation of anionic trash onto silica particles». *J. Pulp Paper Sci.*, 33(1): 9-14.
- 83 Prado, A.G.S., Miranda, B.S., Dias, J.A. 2004. «Attachement of two distinct humic acid onto silical gel surface». *Col. and Sur. A: Phys. and Eng. Aspect*, 242: 137-143.
- 84 Koopal, L.K., Yang, Y., Minnaard, A.J., Theunissen, P.L.M., Van Riemsdijk, W.H. 1998. «Chemical immobilisation of humic acid on silica». *Col. and Sur. A: Phys. and Eng. Aspect*, 141: 385-395.
- 85 Guyard, A., Daneault, C., Chabot, B. 2006. «Use of modified silica nanoparticle for fixation and elimination of colloidal and dissolved substances from white water». *Nordic Pulp and Paper Res. J.*, 21(5): 620-628.
- 86 Wilkes, J.O. 1999. Fluid Mechanics for Chemical Engineers. Upper Saddle River, New Jersey, USA: Prentice-Hall PTR.
- 87 Zhou, M., Wu, Z., Ma, X., Cong, Y., Ty, Q., Wang, D. 2004. «A Novel Electrochemical Reactor for Organic Pollutant Abatement». *Sep. and Pur. Tech.*, 34: 81-88.
- 88 Ochieng, A., Ogada, T., Sisenda, W., Wambua, P. 2002. «Brewery wastewater treatment in a fluidised bed bioreactor». *J. of Haz. Mat.*, B90: 311-321.
- 89 Zhou, P., Huang, J-C., Li, A.W.F., Wei, S. 1999. «Heavy Metal Removal from Wastewater in Fluidized Bed Reactor». *Wat. Res.*, 33(8): 1918-1924.

- 90 Davidson, J.F. 2000. «Circulating fluidised bed hydrodynamics». *Powder Tech.*, 113: 249-260.
- 91 Liang, W., Zhang, S., Zhu, J.-X., Jin, Y., Yu, Z., Wang, Z. 1997. «Flow characteristics of the liquid-solid circulating fluidized bed». *Powder Tech.*, 90: 95-102.
- 92 Feng, X. Jing, S. Wu, Q. Chen, J. Song, C. 2003. «The Hydrodynamic Behaviour of the Liquid-solid Circulating Fluidized Bed Ion Exchange System for Cesium Removal». *Powder Tech.*, 134: 235-242.
- 93 Zheng, Y., Zhu, J.-X., 2000. «Overall Pressure Balance and System Stability in a Liquid-Solid Circulating Fluidized Bed», *Chem. Eng. J.*, 79:145-153.
- 94 Lan, Q., Bassi, A., Zhu, J. Margaritis, A. 2002. «Continuous Protein Recovery from Whey Using Liquid-Solid Circulating Fluidized Bed Ion-Exchange Extraction». *Biotech. And Bioeng.*, 78(2): 157-163.
- 95 Bathen, D., 2003. «Physical waves in adsorption technology - an overview». *Sep. and Pur. Tech.*, 33: 163-177.
- 96 Rege, S.U., Yang, R.T., Cain, C.A. 1998. «Desorption by Ultrasound : Phenol on Activated Carbon and Polymeric Resin», *AIChE J.*, 44(7): 1519-1528.
- 97 Ito, Y., Nakamura, S., Shirakashi, M., Kanno, M. 1992. «Uranium adsorption characteristics of a circulating fluidized-bed adsorber». *AIChE J.*, 38(6): 879-886.
- 98 Zhu, J.-X., Zheng, Y., Karamanev, D.G., Bassi, A.S. 2000. «(Gas)-Liquid-Solid Circulating Fluidized Beds and Their Potential Applications to Bioreactor Engineering». *The Can. J. Chem. Eng.*, 78(2): 82-94.
- 99 Lan, Q., Zhu, J.-X., Bassi, A.S., Margaritis, A., Ying, Z., Rowe, G.E. 2000. «Continuous Protein Recovery Using a Liquid-Solid Circulating Fluidized Bed Ion Exchange System: Modeling and Experimental Studies». *The Can. J. of Chem. Eng.*, 78: 858-866.
- 100 Schott Corporate Information. 2000. Scott Technical Glasses: Physical and technical properties. Electronic Packaging, Schott North America, Southbridge, Massachusetts, USA.
- 101 Vansant, E.F., Van der Voort, P., Vrancken, K.C. 1996. Characterization and chemical modification of silica surface, Amsterdam: Elsevier, 556p.

- 102 Gess, M. J. 1998. Retention of Fines and Fillers During Papermaking, Tappi Press, Atlanta, Canada, pp. 61-176.
- 103 Cherkaoui, I., Monticone, V., Vaution, C., Treiner, C. 1998. «Surface modification of silica particles by a cationic surfactant: adsolubilization of steroids from aqueous solutions», *Int. J. Pharm.*, 176: 111-120.
- 104 Goloub, T.P., Koopal, L.K., Bijsterbosch, B.H., Sidorova, M.P. 1996. «Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Surface Charge Effects», *Langmuir*, 12: 3188-3194.
- 105 Mittal, K.L., Pizzi, A. 2002. Adhesion promotion techniques : technological applications, chap 12, Editor Marcel Dekker, New York (USA), 416p.
- 106 R. Atkin., R., Craig, V.S.J., Wanless, E.J., Biggs S. 2003. «Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface», *Adv. Colloid Interface Sci.*, 103: 219-304.
- 107 Alkan, M., Karada, M., Dogan, M., Demirba, O. 2005. «Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions», *J. Colloid Interface Sci.*, 291: 309-318.
- 108 Thornton, J., Ekman, R., Holmbom, B., Eckerman, C. 1993. «Release of Potential ‘anionic trash’ in Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp», *Paperi Ja Puu*, 75(6): 426-431.
- 109 Nurmi, M., Westerholm, M., Eklund, D. 2004. «Factors influencing flocculation of dissolved and colloidal substances in a thermomechanical pulp water», *J. Pulp Paper Sci.*, 30(2): 41-44.
- 110 Cras, J.J., Rowe-Taitt, C.A., Nivens, D.A., Ligler, F.S. 1999. «Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization», *Biosens. Bioelectron.*, 14: 683-688.
- 111 Han, Y., Mayer, D., Offenhäusser, A., Ingebrandt, S. 2006. «Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization», *Thin Solid Films*, 510:175-180.
- 112 First Ten Angstroms. 1999. Technical Documentation FTA 4000, Portsmouth, Virginia, USA.
- 113 Takeda, S., Fukawa, M. 2003. «Surface OH groups governing surface chemical properties of SiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering», *Thin Solid Films*, 444: 153-157.

114 Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. C., Michael, J. 2003. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Third Edition, Springer, New-York, USA, 689p.

115 Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K. 2004. «Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions», *Talanta*, 62: 1005-1028.

116 Yokogawa, H., Yokoyama, W. 1995. «Hydrophobic silica aerogels», *J. Non-Cryst. Solids*, 186: 23-29.

117 Belyakova, L.A. , Varvarin, A.M. 1999. «Surfaces properties of silica gels modified with hydrophobic groups», *Colloids Surf. A.*, 154: 285-294.

118 Suzuki, K., Siddiqui, S., Chappell, C., Siddiqui, J. A., Ottenbrite, R. M. 2000. «Modification of Porous Silica Particles with Poly(acrylic acid)», *Polym. Adv. Technol.*, 11: 92-97.

119 Li, Z.F., Ruckenstein, E. 2002. «Conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass surface», *Synth. Met.*, 129: 73-83.

120 Park, S.-J., Jin, J.-S. 2001. «Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of Glass Fibers/Unsaturated Polyester Composites», *J. Colloid Interface Sci.*, 242: 174-179.

121 Ikediobi, C. O., Stevens, M., Latinwo, L. 1998. «Immobilization of linamarase on non-porous glass beads», *Process Biochem.*, 33(5): 491-494.

122 Forny, L. Pezron, I., Saleh, K., Guigon, P., Komunjer, L. 2005. «Peculiar absorption of water by hydrophobized glass beads», *Colloids Surf. A.*, 270-271: 263-269.

123 Li, Z.F., Ruckenstein, E. 2005. «Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization», *Adv. Colloid Interface Sci.*, 113: 43-63.

124 Ballardur, V., Theretz, A., Mandrand, B. 1997. «Determination of the Main Forces Driving DNA Oligonucleotide Adsorption Onto Aminated Silica Wafers», *J. Colloid Interface Sci.*, 194: 408-418.

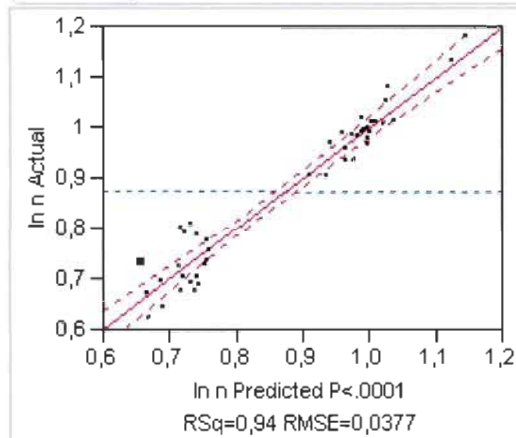
- 125 Zengin, H., Hu, B., Siddiqui, J. A., Ottenbrite, R. M. 2006. «Surface modification of glass beads with poly(acrylic acid)», *Polym. Adv. Technol.*, 17: 372-378.
- 126 Arslan, G., Ozmen, M., Gunduz, B., Zhang, X., Ersoz, M. 2006 «Surface Modification of Glass Beads with an Aminosilane Monolayer», *Turk J. Chem.*, 30: 203-210.
- 127 De Serre, L.-P. 2006. Adsorption des contaminants de l'eau blanche sur des silices colloïdales, Mémoire de maîtrise, Trois-Rivières, Université du Québec à Trois-Rivières, 133 p.
- 128 James R. Kanicky, J.R., Shah, D.O. 2002. «Effect of Degree, Type, and Position of Unsaturation on the pKa of Long-Chain Fatty Acids», *J. Colloid Interface Sci.*, 256: 201-207.
- 129 Danov, K.D., Kralchevsky, P.A., Ananthapadmanabhan, K.P., Lips A., 2006. «Interpretation of surface-tension isotherms of n-alkanoic (fatty) acids by means of the van der Waals model», *J. Colloid Interface Sci.*, 300: 809-813.
- 130 Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. 1968. «Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range», *J. Colloid Interface Sci.*, 26: 62-69.
- 131 Persello, J. 2000. «Surface and Interface Structure of Silicas», dans Adsorption on Silica Surfaces, sous la dir. de Eugène Papirer, p. 267-342, New York (USA): Marcel Dekker Inc.
- 132 Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938. «Adsorption of Gases in Multimolecular Layer», *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309-319.
- 133 Aelion, R., Loebel, A., Eirich, F. 1950. «Hydrolysis of ethyl silicate», *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 5705-5712.
- 134 Brinker, C.J. 1988. «Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure», *J. Non-Cryst. Solids.*, 100: 31-50.
- 135 Richardson, J.F., Zaki, W.N. 1954. «Sedimentation and Fluidisation Part 1», *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 32: 35-53.

APPENDICE A

Rapport d'analyse statistique (JMP) pour le modèle du coefficient d'expansion « n »

▼ Response In n

▼ Actual by Predicted Plot



▼ Summary of Fit

RSquare	0,944068
RSquare Adj	0,938331
Root Mean Square Error	0,037702
Mean of Response	0,872901
Observations (or Sum Wgts)	44

▼ Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	4	0,93569850	0,233925	164,5674
Error	39	0,05543661	0,001421	Prob > F
C. Total	43	0,99113511		<,0001*

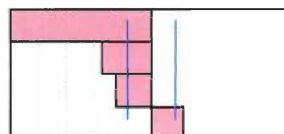
▼ Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	1,5184559	0,126019	12,05	<,0001*
Densité Bille (Kg/m³)	-0,000042	3,565e-6	-11,78	<,0001*
Longueur Fibre (m)	-132,6072	32,56115	-4,07	0,0002*
In Ga	-0,029007	0,009931	-2,92	0,0058*
In(1+Nw)	0,0356761	0,013266	2,69	0,0105*

Effect Tests

Sorted Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Densité Bille (Kg/m ³)	-0,000042	3,565e-6	-11,78	<,0001*
Longueur Fibre (m)	-132,6072	32,56115	-4,07	0,0002*
ln Ga	-0,029007	0,009931	-2,92	0,0058*
ln(1+Nw)	0,0356761	0,013266	2,69	0,0105*

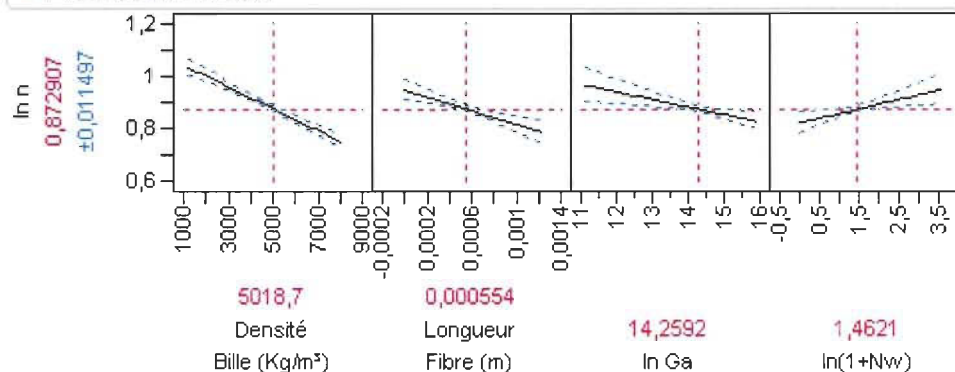


Prediction Expression

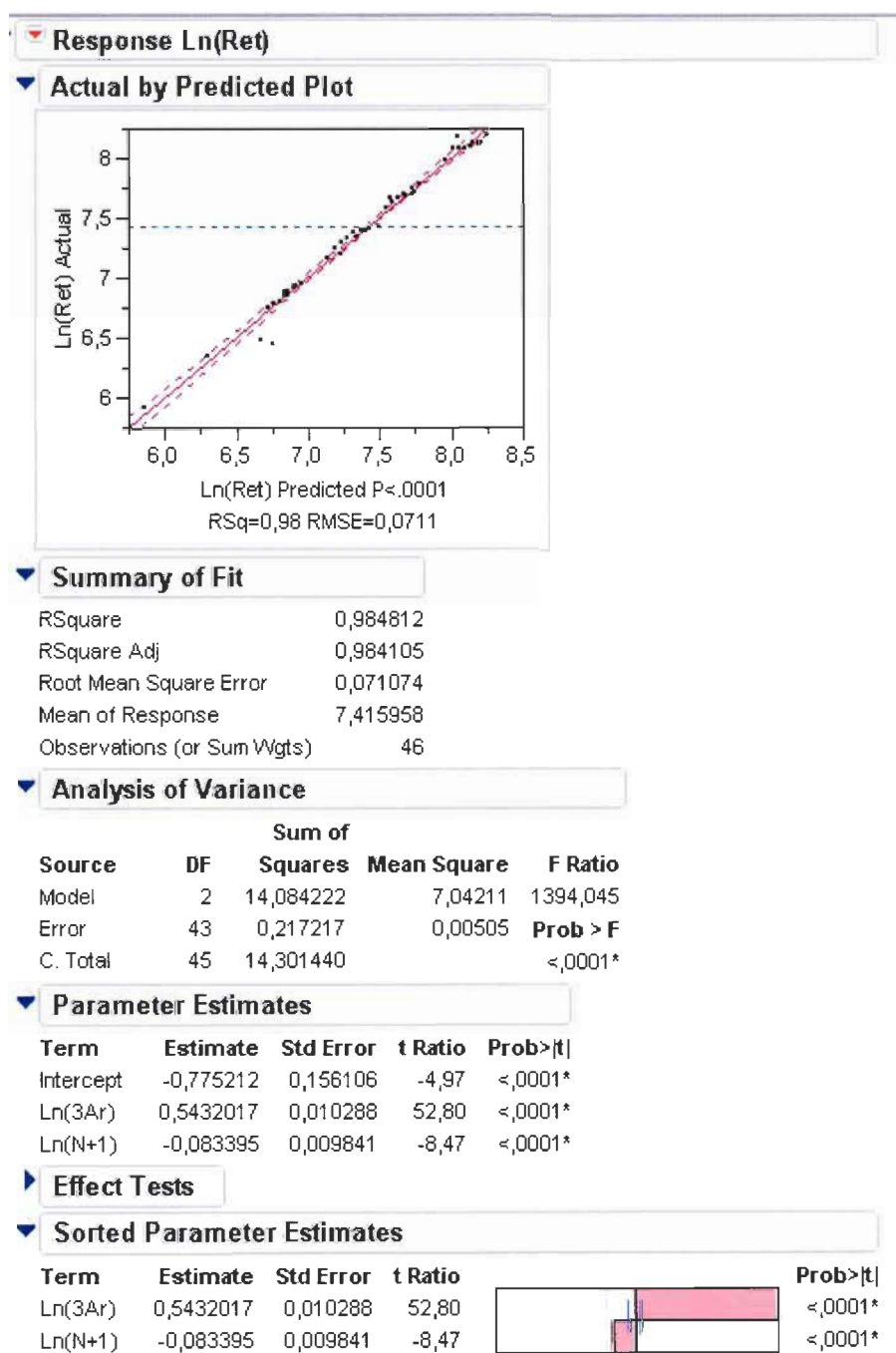
$1,51845589118773$
 $+ -0,0000419809284 * \text{Densité Bille (Kg/m}^3\text{)}$
 $+ -132,60720047961 * \text{Longueur Fibre (m)}$
 $+ -0,0290065027952 * \ln \text{Ga}$
 $+ 0,03567612672261 * \ln(1+Nw)$

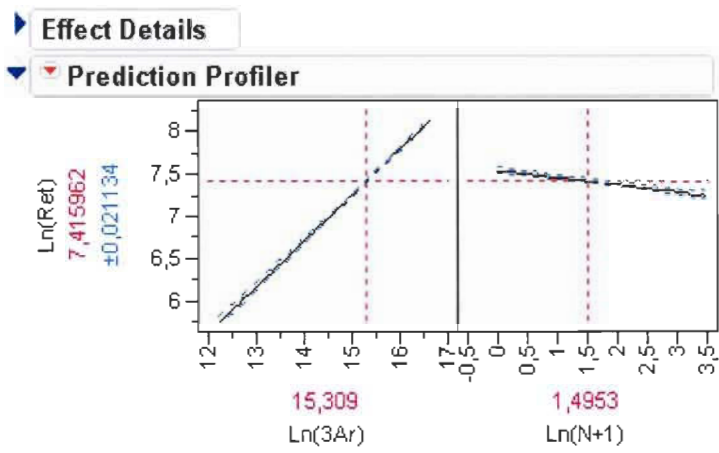
Effect Details

Prediction Profiler



Rapport d'analyse statistique (JMP) pour le modèle de la vitesse terminale « V_T »

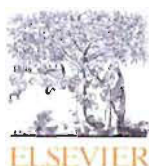




APPENDICE B

Chemical Engineering Journal 152 (2009) 530–536

Contents lists available at ScienceDirect



Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej



Effect of fibres on fluidized bed expansion parameters

Eric Loranger, Mélissa Canonne, Claude Daneault¹, Bruno Chabot^{*}

Centre intégré en pâtes et papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 February 2009

Received in revised form 11 May 2009

Accepted 17 May 2009

Keywords:

Fluidized bed

Fibres

Flocculation

Adsorption

Dissolved and colloidal substances

Crowding factor

ABSTRACT

Better ways to protect water resources and the environment must be implemented in the papermaking industry to help Canada achieve its strategic target in maintaining a healthy environment and ecosystems. Closing down paper machine whitewater systems is the only way to reach that goal. However, under such conditions, a build-up of dissolved and colloidal substances in whitewater occurs. This results in lower paper quality and paper machine runnability problems. A fluidized bed reactor with modified solid sorbents is proposed to remove contaminants from paper machine whitewater prior to recycling. However, the whitewater fibre content significantly modifies bed expansion creating a major impact on the terminal particle velocity and the Richardson and Zaki expansion coefficient. Fibre flocculation was identified as a key characteristic that must be included in the classical equations describing fluidization. A modification for Newton's terminal velocity law and a new model for the expansion coefficient have been developed.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Papermaking is an industrial process using very large amounts of water. It also produces significant volumes of wastewater containing various amounts of pollutants. Although significant efforts have been made to reduce detrimental effects on the environment and ecosystems, the current growing economy/population will increase the competition between humans and other species for natural resources, especially water [1]. As water needs are increasing, the pressure to recycle and reuse water will increase. Therefore, further efforts by the papermaking industry will be required to help Canada achieve its strategic target in maintaining a healthy environment and ecosystems. One way to achieve that goal is to force paper mills to further reduce their fresh water consumption and reject loads by increasing whitewater system closure. However, a significant build-up of contaminants in process water will occur under those process conditions [2]. Moreover, economical considerations and virgin fibre supply limitations adopted by the government of Quebec [3] are also promoting the use of recycled pulp, although they are considered an important source of contaminants. Both issues will then contribute to an excessive build-up of dissolved and colloidal substances (DCS) in whitewater leading to serious production problems or paper quality issues [4].

In order to overcome the excessive accumulation of contaminants in paper machine whitewater under highly closed systems,

we are proposing a method to remove them by selective adsorption on modified solid sorbents (beads). The choice of contact technique must account for the presence of valuable cellulose particles (fibres and fines) and their clogging potential. A fluidized bed reactor provides efficient contact while enabling the recovery of fibres and fines. This technology has successfully been used in many applications to remove heavy metal ions [5,6], humic acid [7] and proteins [8]. However, those studies were carried out with liquids not containing any solid particles such as wood fibres.

A liquid fluidized system is characterized by a regular expansion of the bed of solid particles as the velocity of the liquid increases from the minimum fluidization velocity to the terminal velocity of the particles. For sedimentation or fluidization of uniform particles, Richardson and Zaki [9] showed that bed expansion is described by Eq. (1). The expansion coefficient (n) can be calculated using numerous correlations [9–11]; the most recent being by Khan and Richardson [12]. Terminal velocity (V_T) can be determined by a second correlation from Khan and Richardson [13] or with more classical equations from Stokes, Newton [14] or Van Allen. Newton's terminal velocity relation is expressed by Eq. (2). Typical equations used for predicting terminal velocity involve the terminal Reynolds number and the Galileo number. The Reynolds number is related to the flow regime while the Galileo number is related to the physical characteristics of the beads (density and diameter) and fluid properties (density and viscosity).

$$\frac{V_i}{V_T} = \varepsilon^n \quad (1)$$

$$Re_T = (3Ga)^{0.5} \quad (2)$$

^{*} Corresponding author. Tel.: +1 819 376 5011/4510; fax: +1 819 376 5148.

E-mail address: Bruno.Chabot@uqtr.ca (B. Chabot).

¹ Canada Research Chair in Value-added Paper.

Nomenclature

A_R	reactor cross-section area (m ²)
C_m	mass consistency (%)
D_B	bead diameter (m)
g	gravitational acceleration (m/s ²)
Ga	Galileo number, $D_B^3 \rho_F (\rho_B - \rho_F) g / \mu^2$
H	bed height (m)
H_0	initial bed height (m)
L	fibre length (m)
L_A	arithmetic average fibre length (m)
L_w	weighted average fibre length (m)
M_B	total bead mass (kg)
n	expansion coefficient
N	crowding number based on the arithmetic average fibre length
N_w	crowding number based on the weighted average fibre length
Q_i	incoming fluid flow rate (m ³ /s)
Re_T	Reynolds number, $\rho_F V_T D_B / \mu$
V_B	occupied volume of the beads, M_B / ρ_B (m ³)
V_i	superficial liquid velocity (m/s)
V_R	total reactor volume, $A_R H, V_B + V_V$ (m ³)
V_T	terminal velocity of the particles (m/s)
V_V	void volume (m ³)

Greek symbols

ρ_B	bead density (kg/m ³)
ρ_F	fluid density (kg/m ³)
ε	void fraction
ω	fibre coarseness (kg/m)
μ	fluid viscosity (kg/(m s))

From these parameters, Eq. (1) is used to predict the void fraction or bed height at any fluid velocity. These equations are valid for perfectly spherical particles and for pure liquids. Therefore, they cannot be applied in our case due to the presence of numerous solid particles (fibres and fines) that are expected to affect the bed expansion during fluidization. Therefore, bed expansion behaviour with such process water should include fibre and pulp suspension properties, and especially the flocculation phenomena of pulp. As in many papermaking processes, our study involves pulp suspensions where fibre flocculation is a critical phenomenon that must be taken into account in the fluidization process. In an effort to characterize the fibre flocculation phenomenon, Kerekes and Schell [15] have defined a crowding factor. The crowding factor or number (N) is given by Eq. (3). This parameter represents the number of fibres in a spherical volume with a diameter equal to the length of a fibre and accounts for fibre morphology (length and coarseness) as well as fibre concentration.

$$N = \frac{5C_m L^2}{\omega} \quad (3)$$

Kerekes and Schell [15] showed a direct correlation between the crowding factor and the number of contacts per fibre, thus describing flocculation. The higher the crowding number is, the higher the pulp flocculation potential. Assuming that a floc is an aggregate of a minimum of 3 fibres, the corresponding crowding factor value is 60. In order to calculate the crowding number, we need to determine the fibre length. However, a pulp's fibre length is not uniform but is rather a statistical distribution of various fibre lengths. Huber et al. [16] established a new definition for the crowding factor in terms of spherical volume probability and value. With the integration over the fibre length range, the multiplication of the probability func-

tion by the spherical volume distribution gives the mean crowding number. The mathematical parameters added in their study have greatly complicated the determination of the formula, but they also showed that the use of the weighted average fibre length (L_w) with the Kerekes and Schell formula produces good results while keeping the crowding factor determination simple. The crowding number based on the weighted average fibre length is noted as N_w . As in the case of the crowding number, consistency is also closely related to floc strength [17]. The Young elastic modulus, the length to diameter ratio of the fibres and the liquid turbulence also play a significant role [17]. Depending on turbulence conditions, transient and coherent flocs can be found in pulp suspensions [18]. For the same pulp properties, low or decaying turbulence will increase floc size and strength compared to high turbulence areas [19,20].

In summary, the presence of fibres through fibre flocculation and/or floc strength may play a significant role on bed expansion behaviour. The objective of this study is to assess the effect of pulp suspension characteristics on the parameters used by Richardson and Zaki to describe a fluidized bed, namely the expansion coefficient (n) and the terminal velocity (V_T).

2. Materials and methods

2.1. Materials

2.1.1. Pulp and beads

Soda-lime glass (Fisher Scientific), acrylic and stainless steel beads (Salem Ball) of 3 and 4 mm in diameter were selected as model particles for fluidization experiments as they cover a wide density spectrum. Beads were characterized and their properties are presented in Table 1. Bead diameter was determined with a digital calliper meter (Starrett 797B) with a resolution of 0.01 mm. Ten beads were arbitrarily chosen and measured once. In order to determine the sphericity of the bead, the diameter of a single bead was measured in 10 different axes. The bead diameter was then calculated from the average values. Beads density was calculated by weighting 10, 20, 30, 40 and 50 beads on a four-digit precision balance (Mettler Toledo AG245). The individual weight of a bead was then calculated from the slope of a linear regression between total weight and bead count. From the mean diameter, the average bead volume was determined which was used to calculate the bead density for each material.

Pulp from different pulping processes was selected to obtain different fibre lengths from the same wood species. A typical newsprint whitewater sample was also tested and included in the modeling for comparison purposes. Stone groundwood (SGW), thermomechanical (TMP), Kraft pulp and the newsprint whitewater (WW) samples were supplied by an Eastern Canadian paper mill. Pulp and whitewater properties are presented in Table 2. Average weighted length and coarseness are required to calculate the crowding factor as discussed in Section 1.

2.1.2. Experimental apparatus

Terminal velocity measurements were carried out using the apparatus presented in the schematic in Fig. 1.

Table 1
Bead characteristics.

	Diameter (mm)	Density (kg/m ³)
3 mm acrylic	3.00 ± 0.01	1196 ± 4.7
4 mm acrylic	3.96 ± 0.01	
3 mm soda-lime glass	2.93 ± 0.04	2616 ± 30.1
4 mm soda-lime glass	3.96 ± 0.03	
3 mm stainless steel	2.99 ± 0.01	8044 ± 4.1
4 mm stainless steel	3.99 ± 0.01	

Table 2
Pulp properties.

	SGW	TMP	Kraft	WW
Arithmetic average fibre length, L_A (mm)	0.28	0.66	1.21	0.16
Length-weighted fibre length, L_w (mm)	0.63	1.56	2.22	0.33
Fines content (%)	62.1	33.8	25.4	84.5
Coarseness (mg/100 m)	18.9	22.8	15.3	22.8

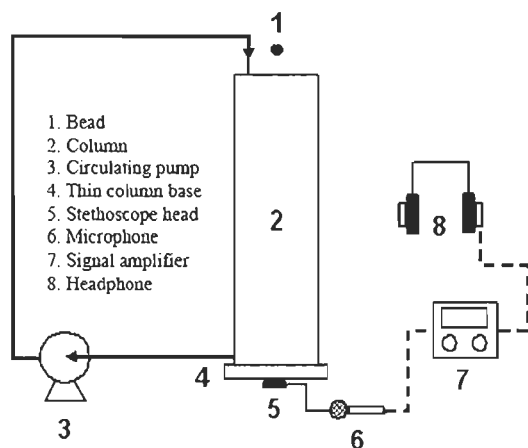


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for terminal velocity measurement.

The terminal velocity of the bead (1) was determined by measuring the time required for a bead to flow down a 1.5 m long column of 6.16 cm in diameter (2). Due to the presence of fibres in the fluid, it was impossible to follow the bead flowing down the column. Therefore, a sound detector was used to determine the time for the bead to reach the bottom of the column. The very thin column base (4) was fitted with a stethoscope (5) that carried a sound wave to a microphone (6) through a short flexible tube of 1.9 cm in diameter. The electric signal from the microphone was then amplified (7) to a set of headphones (8) to help the operator hear the sound of the bead impacting the bottom. The addition of a circulating pump (3) was required since pulp flocculates and settles to the bottom.

Bed expansion trials were carried out with a fluidized bed experimental setup shown in the schematic in Fig. 2.

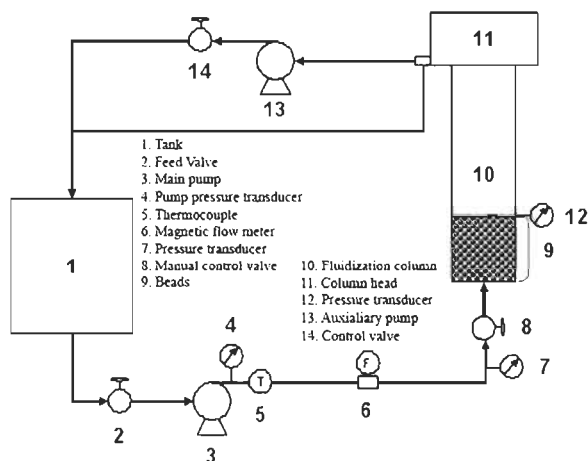


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental fluidized bed reactor.

Table 3
Factorial design.

	Consistency (%)		Kraft	WW
	SCW	TMP		
3 mm acrylic				
4 mm acrylic				
3 mm soda-lime glass		0 (water), 0.05, 0.1 and 0.2		0.32
4 mm soda-lime glass				
3 mm stainless steel				
4 mm stainless steel				

The pump (2), from Grundfos (model JPS4-A), draws the feed pulp suspension from the tank which is equipped with a 1200 W heater. The water exits at the top of the column to the manual control valve (8). The fluidization column (10) is made of transparent polyvinyl chloride (PVC) (6.16 cm inner diameter and 1.25 m in length). A graduated tape positioned on the outside surface of the fluidization column is used to determine bed expansion during fluidization trials. The beads (9) are initially packed in the bottom of the column. The head of the reactor (11) is filled up by the overflow from the reactor vessel. The head is then drained using gravity for a low flow rate or by a second pump (13) (Grundfos, model JPS4-A) through the control valve (14) for a high flow rate. Signals from a type J thermocouple (5) (Omega Engineering), from PX 181 pressure transducers (4, 7, 12) (Omega Engineering), and from a magnetic flow meter (6) (ABB) are all fed to a personal computer equipped with a proper data acquisition card (DAS 801) (Omega Engineering). A homemade Visual basic program has been developed to record temperature, pressure and flow for each experiment. Sampling time was 5 s and the total duration of each data point was 2 min. The bed height was recorded 3 times during this time. All the measuring equipment has an accuracy lower than 0.5% and the error on the bed height is 0.5 mm. This experimental setup has been designed for liquid flow rate ranging from 0 to 70 L/min and for bead weights of up to 1.5 kg.

2.2. Methods

2.2.1. Pulp suspensions

Over the years, the Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) has been standardizing the various methods used by papermakers. This association is very similar to the American Society for Testing and Material (ASTM) but for the pulp and paper industry. Accordingly, pulp slurries were prepared as described in TAPPI standard method T-262. Fibre length and coarseness were determined using a Fibre Quality Analyzer (FQA) according to TAPPI standard method T-271. Pulp slurries were allowed to stabilize at room temperature (25 °C) prior to terminal velocity and bed expansion experiments.

2.2.2. Factorial design

A factorial design was used to study the effect of various bead types and sizes for SGW, TMP, Kraft and newsprint whitewater at several pulp slurry consistencies (Table 3) chosen with respect to typical industrial values. For example, 3 mm glass beads were subjected to 3 pulps (SGW, TMP and Kraft) at 4 consistencies (0, 0.05, 0.1 and 0.2%) and to WW at 0.32% consistency. Consistency is defined as the weight percentage of oven-dry fibre over the total weight of the pulp suspension. As discussed previously, Kerekes and Schell defined a crowding number to characterize the pulp suspension flocculation potential [15] as a function of pulp consistency and fibre length. In our case, the crowding factor ranged from 0.5 to 2.1 for SGW, 2.7–10.7 for TMP, 8.1–32.4 for Kraft and 0.8 for the newsprint whitewater.

2.2.3. Terminal velocity

Terminal velocity was determined with the apparatus described previously (Fig. 1). The time required for a bead to travel from the top to the bottom of the column was determined using a stopwatch with a precision of 1/100th of a second. The stopwatch was started when the bead was released by the operator and stopped when a hit was detected. Each pulp–bead combination was repeated 30 times to estimate the standard deviation. To ensure good dispersion and homogeneity of the pulp in the column, the pulp suspension was circulated using the pump for 1 min before dropping the bead. The average of the 30 measurements was reported as the terminal velocity.

2.2.4. Expansion curves

Expansion curves were determined using the fluidized column filled with 1.5 kg of the appropriate beads and the initial bed height was recorded for reference. The experiments were carried out with tap water adjusted to the desired temperature (25 °C) as a control and with pulp at the selected consistency. Expansion curves were constructed by adjusting the flow rate to a desired value, and then recording the height of the bed with the graduated tape on the reactor vessel. Three trials were carried out for each experimental condition to estimate the variability of the test (standard deviation).

3. Results and discussion

3.1. Bed expansion curves

3.1.1. Determination of the standard deviation

The bed expansion curves for 4 mm soda-lime glass beads with tap water and Kraft fibres at the highest consistency (0.2%) are reported in Fig. 3. As stated in the methodology, each condition was repeated 3 times (circle, square and triangle markers). Results clearly show that expansion curves are very reproducible and exhibit very low variability as shown by the small error bars for each data point. The maximum deviation for the flow rate is 2.8% and 4.1% for the relative bed height, even with Kraft pulp at the highest consistency (0.2%). Relative bed height values are reported for comparison purposes. Since beads have different densities, for the same mass, different initial bed height values are measured.

3.1.2. Fluidization with pulp suspensions

Results show that the bed expansion is strongly dependent on bead density and diameter. As density rises, the flow rate required to achieve a given bed expansion increases. A 100% bed expansion (relative height) with water (25 °C) for 3 mm acrylic beads requires

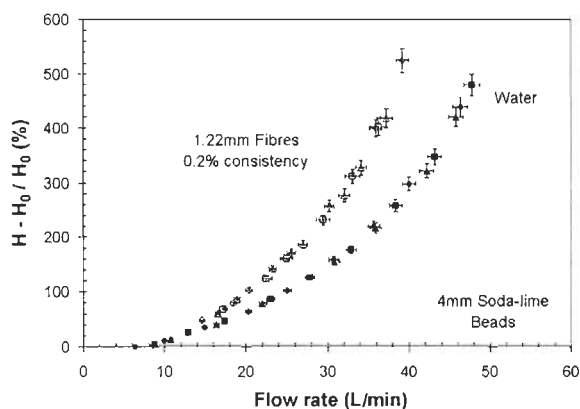


Fig. 3. Standard deviations for bed expansion trials with 4 mm glass beads for water and a Kraft pulp suspension at 0.2% consistency.

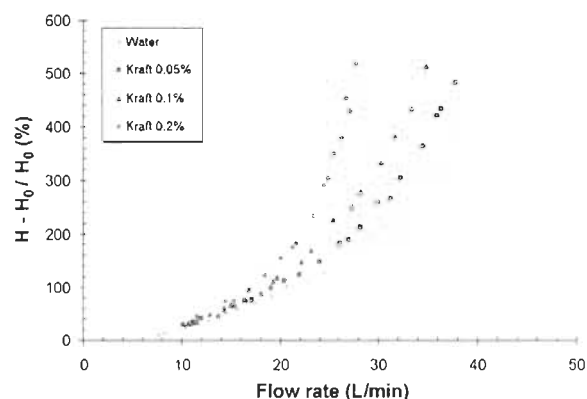


Fig. 4. Bed expansions with Kraft pulp slurries for 3 mm soda-lime glass beads at 25 °C.

a lower flow rate (6 L/min) than 3 mm soda-lime glass (21.2 L/min) and 3 mm stainless steel beads (43.5 L/min). As the bead diameter increases, the flow rate required for a given bed height also increases. For example, 100% bed expansion with water (25 °C) for 4 mm acrylic beads was achieved at a flow rate of 7.4 L/min, 24.7 L/min for 4 mm soda-lime glass and 49.5 L/min for 4 mm stainless steel beads.

Fig. 4 presents a typical bed expansion curve showing the effect of flow rate and Kraft pulp suspension consistency for 3 mm soda-lime glass beads. Results indicate the presence of two different flow regimes ranging around 15 L/min. At low flow rates (<15 L/min), Kraft pulp suspensions behaved much like water, while at higher flow rates (>15 L/min), the bed expansion increased with pulp consistency. This could be most likely attributable to fibre flocculation and floc strength. At low flow rates (<15 L/min), the bed is not fully expanded and the beads are more closely packed (low ϵ), thus creating a larger restriction to the flow of the pulp suspension (higher pressure drop). Even if the flow rate is low, flocs formed below the bed (inlet) are probably broken apart due to collision with the beads. Very small and strong transient flocs or individual fibres can thus flow through the bed without any significant contribution in lifting the beads. At higher flow rates, the bed is expanded with much more space between the beads (high ϵ). It has also been noticed that the upper part of the bed is stretched, thus resulting in a void fraction gradient from bottom to top. Since the bed is expanding in the column, it leaves more time and space for fibres to reflocculate as they travel towards the top of the column [19]. Moreover, the turbulence level from the bottom to the top of the column decays leading to the formation of larger and stronger flocs [20]. This phenomenon most likely contributes in lifting the beads during fluidization, much like a screen mesh and could explain the void fraction gradient observed, resulting in stronger exponential profiles for slurries at higher consistencies.

Results for other pulp–bead combinations (data not shown) are in agreement with the hypothesis that fibre flocculation and floc strength are key parameters in the expansion of beads with fibre suspensions. Lower flocculation potential or crowding number, from lower consistency or shorter fibres, gives a lower exponential profile and a lower bed height for any given flow rate. Therefore, the classic fluidization behaviour mentioned earlier with regard to bead density and diameter apply.

3.2. Terminal velocity in pulp suspensions

3.2.1. Measurements

Fig. 5 presents the effect of Kraft slurry consistency, bead diameter and density on the terminal velocity. Unfortunately, no data

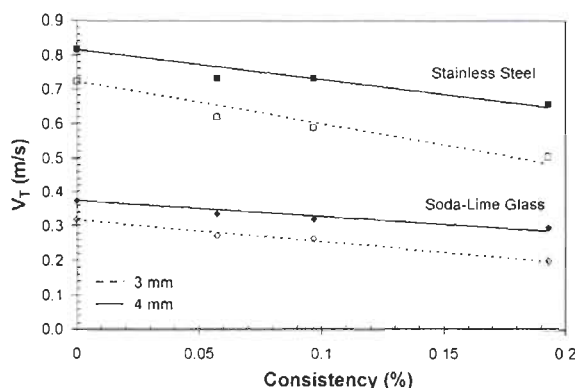


Fig. 5. Terminal velocity with a Kraft pulp slurry for 3 and 4 mm beads at 25°C.

were reported with acrylic beads since it was impossible to clearly determine the impact of the bead at the bottom of the column. However, visual measurement was achieved in water and used as additional data for terminal velocity modeling (Section 3.2.2).

As shown in Fig. 5, increasing the pulp consistency reduces the terminal velocity whatever bead diameter or density studied. Moreover, increasing the bead density increases the effect of consistency on terminal velocity. With respect to both diameters, the negative slope for stainless steel beads is about twice that of soda-lime glass beads. For the same bead density, the slope of the 3 mm beads is about 27% more negative than the slope for the 4 mm stainless steel or soda-lime glass beads. Thus, the maximum fibre impact is achieved for 3 mm stainless steel beads. It has been reported in literature [21] that if large and small particles are settling at low Reynolds numbers, the path of both particles will not be in a straight line but rather curved. Basically, the turbulence generated by one particle interacts with the other even when the particles are not close enough to touch each other. As a result, both particles settle faster than single particles alone. The same analogy may apply in our case, if fibre flocs and beads are considered as two particles. The soda-lime glass beads settle at low Reynolds numbers while stainless steel beads settle at high Reynolds numbers. Under the latter conditions, the particles settle down in a straighter path and are not accelerated by the flocs, but rather slowed down as they hit fibre flocs during sedimentation. This explanation is in agreement with results observed for stainless steel beads which exhibit a stronger terminal velocity reduction than soda-lime glass beads.

In summary, stainless steel beads dissipate more energy when contacting fibre flocs resulting in a straighter falling path. The curved falling path for soda-lime beads may reduce the quality and the quantity of contacts, thus dissipating less energy.

In order to assess the effect of consistency on various pulp or fibre lengths, Fig. 6 shows the result of terminal velocity for 3 mm stainless steel and various pulp slurries. Results show that Kraft slurries exhibit a stronger effect on terminal velocity. This was expected since the flocculation potential (crowding factor) of Kraft pulp is higher, resulting in stronger flocs, thus having a higher interference with the beads. SGW and TMP pulp curves are similar but TMP slurries seem slightly lower. For all the beads (data not shown), the terminal velocity reduction was found to follow the flocculation potential order.

As time elapses, the pulp starts to flocculate, depending on the crowding factor, and begins to settle. It has been reported [22] that the overall solid flux toward the bottom is compensated by an upward flow of fluid, increasing turbulence within the liquid. This increase in turbulence could easily increase the drag force on the bead and reduce their terminal velocity when they are dropped in a slowly flocculating and settling pulp.

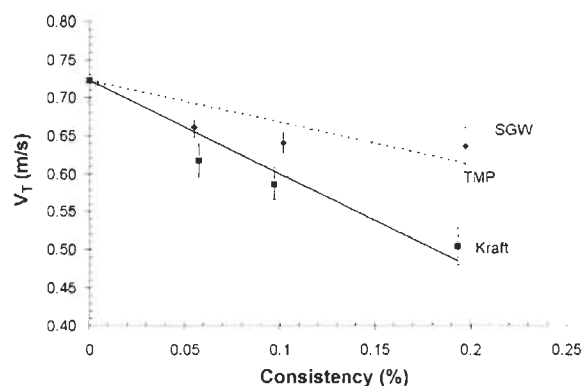


Fig. 6. Terminal velocity for 3 mm stainless steel and various pulp slurries at 25°C.

3.2.2. Terminal velocity modeling

In order to be able to predict the terminal velocity for various pulp and bead characteristics, multiple linear regression analysis using a statistical modeling software (SAS JMP 7.0) was used to determine the key variables. As presented in Eq. (2), the terminal velocity is expressed from the Galileo number and stands only for pure liquids. The linearization of Newton's equation leads to Eq. (4).

$$\ln(R_{eT}) = 0.5 \ln(3Ca) \quad (4)$$

The effect of the fibre was studied using pulp properties, namely consistency, fibre length, fines content and the crowding factor as well as fluidization variables (bead diameter and density, Galileo number and Reynolds number). Second order interactions for all combinations were analyzed but found to be insignificant. At a 95% confidence limit, the key modeling variables for the terminal velocity were the Galileo number and the crowding factor. Therefore, the crowding factor (N_w) was introduced in the equation in the form of $\ln(1 + N_w)$. This term was used to remove the mathematical discrepancy resulting for the following case: if N_w is equal to 0 (for water alone), $\ln(1 + N_w)$ gives 0 instead of the indetermination resulting from $\ln(0)$. The final model correlation, based on multiple linear regressions of the linearized variables, is given by Eq. (5).

$$Re_T = 0.8834(3Ca)^{0.5}(1 + N_w)^{-0.0766} \quad (5)$$

The pre-exponential factor (0.8834) and the exponent term for the Galileo number (0.5) were validated by the linear regression of Re_T vs. $3Ca$ (not shown) with water data. Thus the terminal velocities measured are 88.3% of the values predicted by Newton's law, giving an 11.7% deviation. Experimental deviations from Newton's settling law were also reported elsewhere in literature [23]. This study showed that the actual limitation of the equation was the assumed linearity of the falling path, the near perfect sphericity of the beads and a low fluid turbulence. Any deviation from these assumptions will reduce the actual terminal velocity from Newton's predicted value. The factor is therefore a correction of Newton's law for our system and is not associated with the fibre effect, thus reinforcing the utility of the crowding factor. Therefore, Eq. (5) predicts the experimental results with great accuracy as shown in Fig. 7. Eq. (5) should be used within the limitation of the experiments, i.e. $6.5 \times 10^4 < Ga < 7.9 \times 10^6$ and $0 < N_w < 33.4$ for a Re_T in the range of 390–4150, since the validity was not tested beyond these values.

3.3. Expansion coefficient in pulp suspensions

3.3.1. Measurements

As stated in the Richardson and Zaki equation, the expansion coefficient plays a very significant role in describing the exponential trend of bed expansion. However, the void fraction is rather difficult

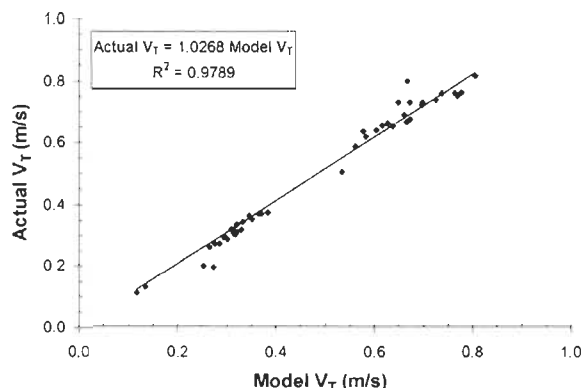


Fig. 7. Actual vs. model of predicted terminal velocity for all the bead–pulp combinations at 25 °C.

to measure requiring specialized equipment such as conductivity electrodes [24] or X-ray sources [25].

The bed height was thus measured and the void fraction calculated. For a known mass and density of beads, we can easily estimate the volume it occupies (V_B). From the bed height (H) and the column cross-sectional area (A_R), we can determine the total volume of the column (V_R). The void volume (V_V) is then calculated by subtracting V_B from V_R . The void fraction (ε) is now reported as the ratio V_V/V_R . This calculation method was based on the assumption that the void fraction is homogeneously distributed throughout the column. However, we know that bed stretching occurs during fluidization at high pulp consistency and care must be taken in the analysis of the void fraction. The liquid velocity (V_L) was calculated from the ratio of the incoming flow rate (Q_i) to the reactor cross-sectional area (A_R). The data was fitted by linear regression to a linearized form of Richardson and Zaki (Eq. (6)).

$$\ln(V_L) = \ln(V_T) + n \ln(\varepsilon) \quad (6)$$

As described in the Di Felice study [22], terminal velocity values estimated from Richardson and Zaki using our data was found to be smaller than the actual experimental values (not shown). In an effort to reduce this deviation, the intercept of each linear regression in Eq. (6) was forced to the terminal velocity value previously obtained. The expansion coefficient was then associated to the slope of the corrected linear regression. The experimental error for the slope determination was small in the case of the soda-lime glass (about 1.4%) while larger for stainless steel beads (about 5.6%). Fig. 8 shows the results obtained for Kraft pulp slurries and various bead types. The expansion coefficient with regards to consistency exhibits a quadratic trend for every type of bead studied.

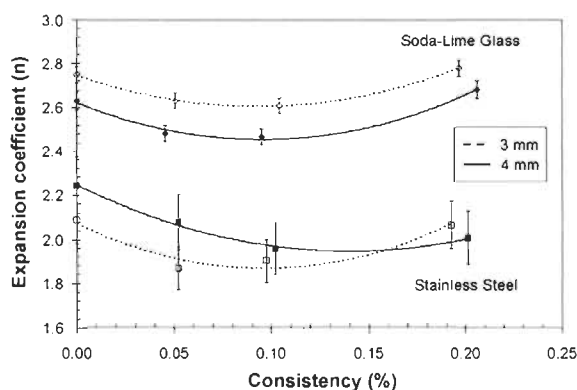


Fig. 8. Expansion coefficient with a Kraft pulp slurry for 3 and 4 mm beads at 25 °C.

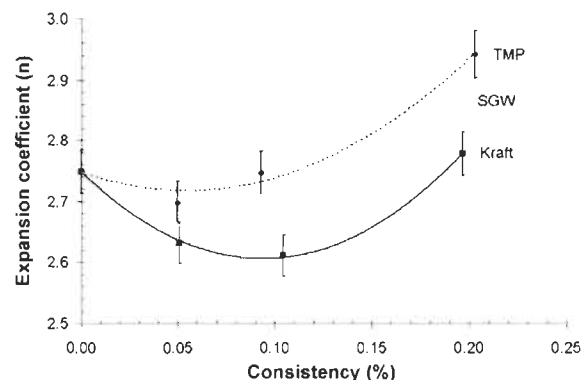


Fig. 9. Expansion coefficient for 3 mm soda-lime glass and various pulp slurries at 25 °C.

The expansion coefficient reaches a minimum at 0.1% consistency while the 0.2% value is very similar to water. The presence of a minima was also reported in another study where the expansion coefficient was plotted against biofilm thickness on inert particles [26] but no insight was given.

However, taking into account the experimental error, stainless steel curves are not statistically different from each other while the soda-lime glass curves are different. At a given consistency, an increase in bead density reduces the value of n and in the case of the soda-lime glass beads; an increase in bead diameter also results in a reduction in the value of n . These results agree with a study from Baldock et al. [27] for both variables. In order to investigate the effect of fibre length, data from the 3 mm soda-lime glass beads were plotted in Fig. 9.

We can conclude that TMP and SGW pulps behave similarly. Both pulps exhibit a small decrease in their terminal velocity as shown in Fig. 6. A similar trend has been found for soda-lime glass beads (data not shown). Both types of pulp also have a small crowding factor, thus low flocculation potential and less bed stretching resulting in a void fraction similar to water. According to Eq. (1), if the decrease of V_T is small and the increase for ε is limited, then any increase in V_L must be accounted for in the n value. However, Kraft pulp does not appear to follow this trend. The Kraft curve reaches a minimum at 0.1% with a stronger quadratic trend in comparison to SGW or TMP. Kraft pulp exhibits a high terminal velocity drop, high bed stretching, and thus a high ε variation. The mathematical concern with Eq. (1), expressed previously, is slightly transformed as the decrease of V_T and the increase of ε are significant. The expansion coefficient may thus have a lesser effect. This effect seems to be directly related to the crowding factor or flocculation potential since a more flocculated pulp increases the stretching phenomena of the bed, thus increasing the void fraction.

All the data from experiments (not shown) is in agreement with Figs. 8 and 9 showing the same quadratic trend but with a different magnitude. The 4 mm soda-lime curve is very similar to Fig. 9 but with lower values. For stainless steel beads, the fibre length effect observed for soda-lime glass shown in Fig. 9 was not found. In the case of stainless steel beads, the three curves are almost identical (data not shown). The bead density seems to have a significant effect on this behaviour and needs further investigation in order to be fully understood. For a given consistency, 3 mm stainless steel bead values are slightly higher than 4 mm beads but very close to the experimental error.

3.3.2. Expansion coefficient modeling

To predict the coefficient value of a fluidized bed with various types of pulp, multiple linear regression analysis was also used.

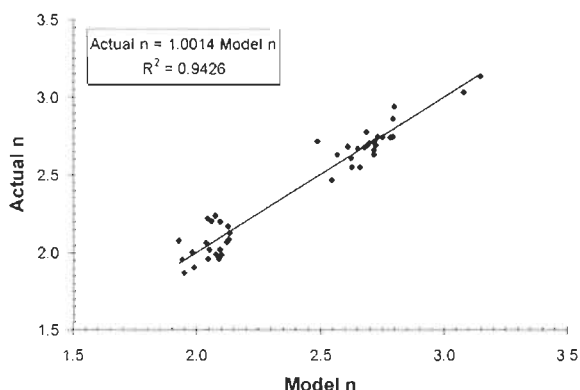


Fig. 10. Actual vs. model of predicted expansion coefficient for all the bead-pulp combinations at 25°C.

From the statistical analysis with a 95% confidence limit, bead density, fibre length, Galileo number and the crowding factor were identified as key variables for the expansion coefficient. For the specific Reynolds number range targeted, unlike the terminal velocity case, the expansion coefficient is not given by an equation but rather by a constant value of 4.65 [9]. This value is clearly in disagreement with our experimental data. Therefore, a new correlation based on the key variables identified was developed (Eq. (7)). Our experimental data were fitted with a high correlation coefficient (R^2) of 0.94.

$$\ln(n) = 1.518 - 4.198 \times 10^{-5} \rho_B - 132.6L - 2.901 \times 10^{-2} \ln(Ga) + 3.568 \times 10^{-2} \ln(1 + N_w) \quad (7)$$

The parity plot of Fig. 10 shows a very good prediction capability for Eq. (7), within our experimental conditions, i.e. $6.5 \times 10^4 < Ga < 7.9 \times 10^6$, $0 < N_w < 33.4$, $1200 < \rho_B < 8000 \text{ kg/m}^3$ and $0 < L < 1.22 \text{ mm}$ with n in the range of 1.75–3.2. On the whole range of experiments, the maximum error reported is 9% while the mean error is 0.1%. Combining Eqs. (5) and (7), we can now predict the expansion of a bed of various beads in the presence of various types of fibre. Both parameters (n and V_T) are affected by the presence of fibres or their flocculation characteristics and this implies a correction to the usual Richardson and Zaki equation used in a fluidized bed reactor.

4. Conclusions

The purpose of this work was to determine the effect of fibres on the n and V_T parameters used in the Richardson and Zaki equation to describe a fluidized bed expansion.

The following are the major findings of this study:

- (1) Flocculation of the pulp during fluidization was found to exert a very significant effect on bed expansion, especially at flow rates higher than 15 L/min. The pulp flocs act like a screen mesh and will drag the bead along in the fluidization column, thus stretching the height of the bed.
- (2) The terminal velocity of the beads was accurately predicted, within the experimental conditions, by a modified Newton law including a term for the crowding factor (Eq. (5)). Deviation from Newton's law reported in the literature for water was also observed in our experiments.

- (3) The expansion coefficient was also accurately described in the presence of fibres and the key variables were identified as bead density, fibre length, Galileo number and crowding factor. The variables were used to develop Eq. (7) which fits the data with very good accuracy within the experimental conditions.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Canada Research Chair in Value-added Paper and NSERC for their financial support.

References

- [1] Environment Canada, Threats to water availability in Canada, NWRI Scientific Assessment Report Series No. 3, National Water Research Institute, Burlington, Ontario, 2004.
- [2] A. Geller, L. Gottsching, Closing water systems completely in the Federal Republic of Germany, *Tappi J.* 65 (1982) 97–101.
- [3] G. Coulombe, J. Huot, J. Arseneault, E. Baucé, J.-T. Bernard, A. Bouchard, M.A. Liboiron, G. Szaraz, Commission d'étude sur la gestion de la forêt publique québécoise, Bibliothèque nationale du Québec, 2004 (in French).
- [4] F. Linhart, W.J. Auhorn, H.J. Degen, R. Lorz, Anionic trash: controlling detrimental substances, *Tappi J.* 70 (1987) 79–85.
- [5] P. Zhou, J.-C. Huang, A.W.F. Li, S. Wei, Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor, *Water Resour.* 33 (1999) 1918–1924.
- [6] C. Lee, W. Yang, C. Hsieh, Removal of copper (II) by manganese-coated sand in a liquid fluidized-bed reactor, *J. Hazard. Mater.* B114 (2004) 45–51.
- [7] E.K. Kim, H.W. Walker, Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles, *Colloids Surf. A* 194 (2001) 123–131.
- [8] Q. Lan, A. Bassi, J. Zhu, A. Margaritis, Continuous protein recovery from whey using liquid–solid circulating fluidized bed ion-exchange extraction, *Biotechnol. Bioeng.* 78 (2002) 157–163.
- [9] J.F. Richardson, W.N. Zaki, Sedimentation and fluidisation. Part 1, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 32 (1954) 35–53.
- [10] P.N. Rowe, A convenient empirical equation for estimation of the Richardson–Zaki exponent, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1987) 2795–2796.
- [11] J. Garside, M.R. Al-Dibouni, Velocity–voidage relationships for fluidization and sedimentation in solid–liquid systems, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (1977) 206–213.
- [12] A.R. Khan, J.F. Richardson, Fluid–particle interactions and flow characteristics of fluidized beds and settling suspensions of spherical particles, *Chem. Eng. Commun.* 78 (1989) 111–130.
- [13] A.R. Khan, J.F. Richardson, The resistance to motion of a solid sphere in a fluid, *Chem. Eng. Commun.* 62 (1987) 135–150.
- [14] I. Newton, *Principia Book II, Prop. XXXIX, Theor. XXXI* (1687).
- [15] R.J. Kerekes, C.J. Schell, Characterization of fibre flocculation regimes by crowding factor, *J. Pulp Paper Sci.* 18 (1992) 32–38.
- [16] P. Huber, J.-C. Roux, E. Mauret, N. Belgacem, C. Pierre, Suspension crowding for a general fibre-length distribution: application to flocculation of mixtures of short and long papermaking fibres, *J. Pulp Paper Sci.* 29 (2003) 77–84.
- [17] N. Thalen, D. Wahren, An experimental investigation of the shear modulus of model fibre networks, *Svensk Pappersitid.* 67 (1964) 474–480.
- [18] A.A. Robertson, S.G. Mason, Flocculation in flowing pulp suspensions, *Pulp Paper Mag. Can.* 55 (1954) 263–269 (Convention Issue).
- [19] S.G. Mason, Fibre motion and flocculation, *Tappi J.* 37 (1954) 494–501.
- [20] R.J. Kerekes, Pulp flocculation in decaying turbulence: a literature review, *J. Pulp Paper Sci.* 9 (1983) TR86–TR91.
- [21] M. Han, D.F. Lawler, Interactions of two settling spheres: settling rates and collision efficiency, *J. Hydraul. Eng.* 117 (1991) 1269–1289.
- [22] R. Di Felice, The sedimentation velocity of dilute suspensions of nearly monosized spheres, *Int. J. Multiphase Flow* 25 (1999) 559–574.
- [23] P. Boogerd, B. Scarlett, R. Brouwer, Recent modelling of sedimentation of suspended particles: a survey, *Irrig. Drain.* 50 (2001) 109–128.
- [24] T. Renganathan, K. Krishnaiah, Voidage characteristics and prediction of bed expansion in liquid–solid inverse fluidized bed, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 2545–2555.
- [25] C. Boyer, A.-M. Duquenne, G. Wild, Measuring techniques in gas–liquid and gas–liquid–solid reactors, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 3185–3215.
- [26] Z. Csikor, P. Mihaltz, L. Czako, J. Hollo, New interpretation of expansion in biofilm-coated particle fluidization, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 41 (1994) 608–614.
- [27] T.E. Baldock, M.R. Tomkins, P. Nielsen, M.G. Hughes, Settling velocity of sediments at high concentrations, *Coast. Eng.* 51 (2004) 91–100.